



Уральский  
федеральный  
университет

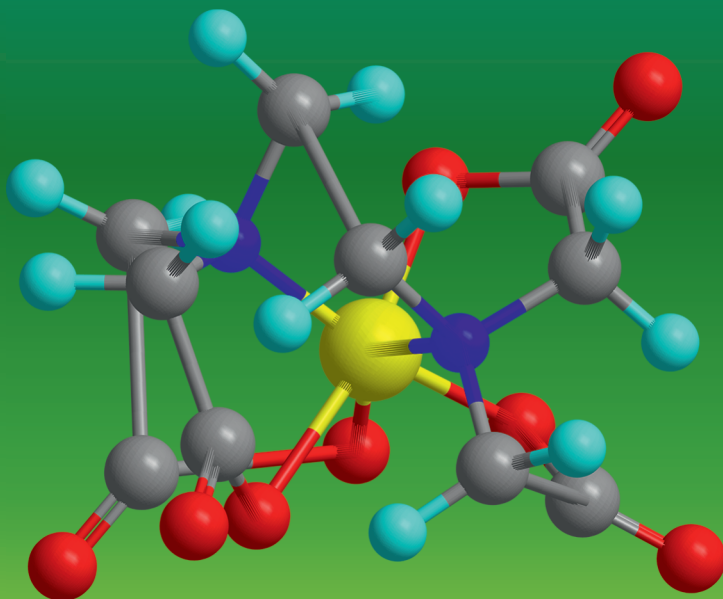
имени первого Президента  
России Б.Н.Ельцина

Институт естественных наук  
и математики

**Н. В. ЛАКИЗА**  
**С. А. ШТИН**

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие





МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

Н. В. Лакиза, С. А. Штин

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано  
методическим советом Уральского федерального университета  
в качестве учебного пособия для студентов вуза,  
обучающихся по направлениям подготовки  
06.03.01 «Биология», 27.03.01 «Стандартизация и метрология»,  
28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»,  
05.03.06 «Экология и природопользование»,  
30.05.01 «Медицинская биохимия»,  
30.05.02 «Медицинская биофизика»

Екатеринбург  
Издательство Уральского университета  
2019

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

Л19

**Р е ц е н з е н т ы:**

кафедра химии фармацевтического факультета  
Уральского государственного медицинского университета  
(заведующий кафедрой доктор химических наук, профессор *В. Д. Тхай*);  
*Н. В. Баранова*, заместитель главного технолога АО «НПО автоматики»

**Лакиза, Н. В.**

Л19      Аналитическая химия : учеб.-метод. пособие / Н. В. Лакиза,  
С. А. Штин ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации,  
Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. –  
139 с.

ISBN 978-5-7996-2539-9

В пособии изложены теоретические основы качественного химического анализа катионов и анионов, а также количественного анализа химическими (титриметрия и гравиметрия) и физико-химическими (спектрофотометрия и потенциометрия) методами. Приведены типовые расчетные задачи.

Предназначено для студентов, обучающихся по нехимическим специальностям.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с Федеральными государственными стандартами по направлениям подготовки 06.03.01 «Биология», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», 05.03.06 «Экология и природопользование», 30.05.01 «Медицинская биохимия», 30.05.02 «Медицинская биофизика» и программами дисциплин «Методы аналитической химии», «Аналитическая химия» и «Основы анализа состава вещества», читаемых авторами пособия студентам департаментов биологии и фундаментальной медицины, наук о Земле и космосе, фундаментальной и прикладной физики Института естественных наук и математики Уральского федерального университета.

Учебно-методическое пособие состоит из трех частей.

Первая часть содержит общие сведения о качественном анализе. Описан наиболее применяемый в учебных лабораториях аммиачно-фосфатный метод качественного анализа катионов. Особое внимание уделено дробному и систематическому ходу анализа, разделению и обнаружению катионов и анионов. Данная часть содержит подробное описание четырех лабораторных работ по качественному анализу.

Во второй части изложены теоретические основы количественных методов анализа: химических (титриметрия и гравиметрия) и физико-химических (спектрофотометрия и потенциометрия). Изложены основы и техника выполнения одиннадцати лабораторных работ.

В третьей части представлены программы коллоквиумов и типовые задачи для самостоятельного решения, работа над которыми будет способствовать более глубокому пониманию материала и закреплению знаний.

Авторы будут благодарны за любые замечания и пожелания, касающиеся учебного пособия.

## ВВЕДЕНИЕ

*Аналитическая химия* – это наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы определения химического состава вещества и его структуры (строения).

Аналитическая химия является фундаментальной химической наукой, занимающей видное место в ряду других химических дисциплин. Являясь частью химии, аналитическая химия способствовала открытию многих законов: сохранения массы веществ, постоянства состава, эквивалентов, действующих масс и др. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии. Открытие целого ряда элементов Периодической системы (аргона, германия и др.) оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии.

В свою очередь, основные законы химии позволили теоретически обосновать и развить методы аналитической химии, которые широко используются при проведении научных исследований в области неорганической, органической, физической и коллоидной химии. С другой стороны, каждый метод аналитической химии базируется на достижениях всей химии и физики.

Аналитическая химия тесно связана и с другими науками. Связь ее с этими науками чрезвычайно разнообразна. Связь аналитической химии с математикой постоянная и все более укрепляющаяся. Связь ее с физикой выражается во все большем развитии физических методов анализа, в основе которых лежат процессы, связанные со строением электронной оболочки и ядра атома. Аналитическая химия тесно связана с техникой и приборостроением, так как совершенствование методов анализа направлено на все более широкое использование инструментальных методов.

Методами аналитической химии пользуются также биологические, медицинские, технические и другие науки. Так, в медицине

большое значение имеет качественное и количественное определение отдельных элементов, которые входят в состав тканей живых организмов и обуславливают их нормальную физиологическую деятельность. Не менее важную роль играет аналитическая химия в геологии, геохимии, сельском хозяйстве, фармацевтической, лакокрасочной, нефтехимической и многих других отраслях промышленности.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д. В России и многих других странах организована специальная общегосударственная служба наблюдения и контроля за уровнем загрязнения объектов окружающей среды. Эта служба контролирует загрязнение воздуха, почв, речных и морских вод. Большое научное и практическое значение имеет анализ космических объектов и небесных тел, вод Мирового океана и т. д.

Существенное значение имеют достижения аналитической химии в развитии таких отраслей промышленности, как атомная энергетика, ракетостроение, электроника и др. Аналитическая химия не только обеспечила эти области эффективными методами анализа, но и послужила основой разработки многих новых технологических процессов.

В основе аналитической химии лежит *химический анализ* – совокупность действий, позволяющих идентифицировать качественный и количественный состав анализируемого объекта.

В соответствии с двусторонним характером решаемых задач аналитическую химию разделяют на две основные части: качественный и количественный анализ. Деление на качественный и количественный анализ в какой-то степени условно и традиционно. Задача качественного анализа – обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Качественный анализ обычно предшествует количественному; цель последнего – найти количественные соотношения между компонентами, найденными при качественном исследовании.

## КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Идентификация компонентов и определение качественного состава объекта являются предметом качественного анализа. Качественный анализ, как мы уже указывали, обычно предшествует количественному.

При обнаружении какого-либо компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала: образование осадка, изменение окраски, выделение газа, появление линий в спектре и т. д. Для получения сигнала в аналитической химии используют химические реакции разных типов (кисотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования), разные процессы, например осаждение, а также разнообразные химические, физические и даже биологические свойства самих веществ или продуктов их реакций. Поэтому аналитическая химия располагает различными методами для решения своих задач: химическими, физическими и биологическими.

В настоящем учебно-методическом пособии рассматривается качественный анализ неорганических соединений химическими методами. В химических методах обнаружения аналитический сигнал, возникающий в результате проведения химической реакции, наблюдают главным образом визуально. Химические реакции, используемые для целей качественного анализа, называют аналитическими.

Химические реакции обнаружения различаются по технике и методике выполнения. Реакции можно выполнять «мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем. При этом исследуемый объект предварительно растворяют в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, то его сплавляют, например, со щелочью, а затем уже полученный плав растворяют в воде или кислоте. Реакции, выполняемые «мокрым» путем, проводят преимущественно в пробирках, и результат реакции наблюдают визуально.



Техника выполнения реакций заключается в следующем. Исследуемый раствор (2–3 капли) вносят в пробирку капиллярной пипеткой так, чтобы кончик пипетки не касался стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, добавляют необходимое количество раствора реагента. Наблюдают внешний эффект реакции.

В качественном химическом анализе преимущественно имеют дело с водными растворами электролитов, поэтому аналитическими реакциями открывают образующиеся при диссоциации ионы. Для удобства обнаружения ионы делятся на аналитические группы. При объединении ионов в группы используют сходство или различие их свойств в отношении действия некоторых реактивов, называемых групповыми, различную растворимость образуемых ими соединений и другие признаки.

В настоящее время существуют пять типов классификации катионов. Это сероводородный, тиацетамидный, аммиачно-фосфатный, дифталатный и кислотно-основный методы. В настоящем курсе более подробно изучается аммиачно-фосфатный метод разделения катионов, поэтому их реакции целесообразно изучать в соответствии с аммиачно-фосфатной классификацией.

В аммиачно-фосфатном методе все катионы делятся на пять групп на основании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах (сильных и слабых), щелочах и водном растворе аммиака (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

**Классификация катионов по аммиачно-фосфатной схеме анализа**

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1	$\text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	Нет	Фосфаты растворимы в воде
2	А-подгруппа: $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+},$ $\text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4,$ $\text{NH}_3(\text{aq})$	Фосфаты не растворимы в воде и водном растворе аммиака, растворимы в хлороводородной кислоте. Фосфаты катионов А-подгруппы растворимы в уксусной кислоте.

## О к о н ч а н и е   т а б л .   1

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Характеристика группы
	Б-подгруппа: $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , $\text{NH}_3(\text{aq})$	Фосфаты катионов Б-подгруппы не растворимы в уксусной кислоте
3	$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	Фосфаты не растворимы в воде, растворимы в водном растворе аммиака
4	As (III), As (V), Sb (III), Sb (V), Sn (II), Sn (IV)	$\text{HNO}_3$	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты не растворимы в воде и адсорбируют мышьяковую кислоту
5	$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	$\text{HCl}$	Хлориды не растворимы в воде и разбавленных кислотах

Общепринятой классификации анионов не существует. В настоящем учебно-методическом пособии принято разделение анионов на три аналитические группы по растворимости солей бария и серебра (табл. 2).

Т а б л и ц а   2

**Классификация анионов  
по растворимости солей бария и серебра**

Номер группы	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{F}^-$	$\text{BaCl}_2$	Соли бария малорастворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах (за исключением $\text{BaSO}_4$ )
2	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	$\text{AgNO}_3$	Соли серебра малорастворимы в воде и азотной кислоте
3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	—	Нет группового реагента

Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то при анализе анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 1. Качественные реакции важнейших катионов полумикрометодом

При изучении реакций обнаружения ионов все этапы работы следует фиксировать в лабораторном журнале. Форма записи приведена в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Качественные реакции катионов

Ион	Реагент	Уравнение реакции, условия проведения	Наблюдения	Мешающие ионы
$K^+$	$H_2C_4H_4O_6$ (винная кислота) или $NaHC_4H_4O_6$ (гидротартрат натрия)	$KNO_3 + H_2C_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 + HNO_3$ $KNO_3 + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 + NaNO_3$ (потирание стеклянной палочкой о стенки пробирки)	Образование белого кристаллического осадка	$NH_4^+$

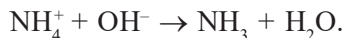
### 1) Качественные реакции катионов 1-й аналитической группы

#### Реакции иона $NH_4^+$

Растворимость солей аммония сходна с растворимостью солей щелочных металлов. Соли аммония содержат бесцветный ион  $NH_4^+$ .

### 1.1. Реакция со щелочами.

В присутствии щелочей соли аммония разлагаются с выделением аммиака, который можно обнаружить по запаху или по изменению окраски индикаторных бумаг:



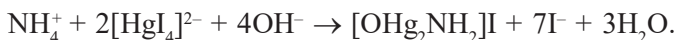
Реакция специфическая.

Предел обнаружения 0.05 мкг.

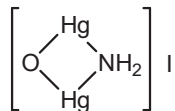
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 6–7 капель анализируемого раствора, прибавляют 4–5 капель концентрированного раствора гидроксида натрия или гидроксида калия и нагревают на водяной бане. В присутствии ионов аммония появляется характерный запах. Над пробиркой помещают влажную лакмусовую бумагу, не касаясь стенок пробирки во избежание попадания на бумагу щелочного раствора. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают индикаторную бумагу в синий цвет.

### 1.2. Реакция с реактивом Несслера.

Реактив Несслера (щелочной раствор тетрайодомеркуриата калия –  $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ) при взаимодействии с ионом аммония образует красно-бурый осадок йодида оксодимеркураммония:



Состав осадка описывают формулой



Очень малые количества (следы) солей аммония дают желто-коричневый осадок.

Реактив Несслера содержит щелочь, которая с большинством катионов металлов дает осадки малорастворимых гидроксидов, многие из которых окрашены. Выпадение таких окрашенных осадков может мешать наблюдению окраски осадка, образующегося в присутствии  $\text{NH}_4^+$ . Следовательно, реакция эта менее специфична для  $\text{NH}_4^+$ , чем реакция со щелочами.

Кроме того, реакции мешают ионы, которые, реагируя с йодид-ионами, разрушают реактив, например,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и др.

Предел обнаружения 0.25 мкг.

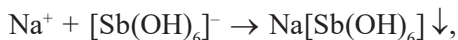
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли исследуемого раствора, добавляют 5–6 капель воды и 2 капли реактива Несслера. Реактив берут в избытке по сравнению с количеством присутствующей соли аммония, так как в избытке соли аммония осадок растворим.

### *Реакции иона $\text{Na}^+$*

Большинство солей натрия растворимы в воде, нерастворимы только соли, в которые входят крупные анионы.

#### 1.3. Реакция с антимонатом калия.

Ионы натрия в нейтральной или слабощелочной среде на холоду образуют при взаимодействии с антимонатом калия (гексагидроксостибат (V) калия) белый мелкокристаллический осадок:



растворимый в горячей воде и частично в щелочах.

Кислоты разрушают реагент, выделяя белый аморфный осадок метасурьмяной кислоты  $\text{HSbO}_3$ . Ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  мешают открытию иона натрия с помощью этой реакции.

Предел обнаружения 30 мкг.

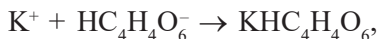
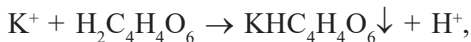
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли нейтрального или слабощелочного исследуемого раствора, прибавляют 2–3 капли раствора антимоната калия и протирают стенки пробирки стеклянной палочкой. В присутствии ионов натрия выпадает белый кристаллический осадок. Выпадение аморфного осадка не служит доказательством наличия ионов натрия.

### *Реакции иона $\text{K}^+$*

Большинство солей калия растворимы в воде, нерастворимы только соли, в которые входят крупные анионы.

#### 1.4. Реакция с винной кислотой и гидротартратом натрия.

Ионы калия в нейтральном или уксуснокислом растворе при взаимодействии с винной кислотой  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  или ее кислой натриевой солью – гидротартратом натрия  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  – образуют белый кристаллический осадок гидротартрата калия:



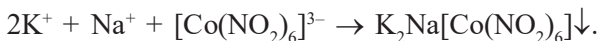
растворимый в горячей воде, сильных минеральных кислотах и щелочах, но не растворимый в уксусной кислоте. Ион аммония образует аналогичный осадок и мешает определению.

Предел обнаружения 0.2 мг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, 4–5 капель раствора  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  или смесь раствора  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  с равным объемом раствора ацетата натрия. При осторожном потирании стеклянной палочкой о стенки пробирки в присутствии ионов калия образуется белый осадок.

#### 1.5. Реакция с гексанитрокобальтатом (III) натрия.

Ионы калия в нейтральной или уксуснокислой среде образуют с гексанитрокобальтатом (III) натрия  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтата (III) калия натрия:



Щелочи и минеральные кислоты разлагают комплексный ион. В присутствии ионов серебра чувствительность реакции повышается, так как при этом выпадает менее растворимая соль  $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Ионы  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  дают аналогичный желтый осадок. Из анионов определению мешают йодид-ионы и другие восстановители, которые окисляются нитрит-ионом и приводят к разрушению реагента.

Предел обнаружения 1 мкг (в присутствии ионов серебра).

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–5 капель исследуемого нейтрального или уксуснокислого раствора, прибавляют

2–3 капли раствора гексанитрокобальтата (III) натрия. В присутствии ионов калия выпадает желтый осадок. Если осадок не образуется, то потирают стенки пробирки стеклянной палочкой.

## 2) Качественные реакции катионов 2-й аналитической группы

### *Реакции иона $Mg^{2+}$*

Большинство соединений магния растворимо в воде. Не растворимы в воде гидроксид, карбонат, фосфат, фторид магния. Растворы солей магния бесцветны.

#### 2.1. Реакция с гидрофосфат-ионом.

Гидрофосфат-ион в присутствии аммиака и хлорида аммония (аммиачный буферный раствор,  $pH = 9$ ) образует с ионами магния белый кристаллический осадок двойной соли:



растворимый в минеральных кислотах и уксусной кислоте.

Проведению реакции мешают другие катионы II аналитической группы, образующие труднорастворимые фосфаты.

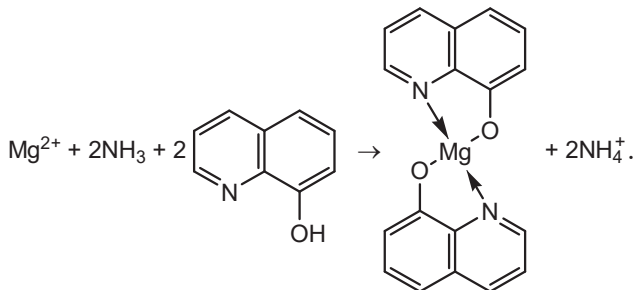
Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, прибавляют по 2–3 капли раствора хлорида аммония и раствора хлороводородной кислоты и 3–4 капли раствора гидрофосфата аммония. При этом осадок не должен выпадать. Если осадок образуется, то продолжают добавлять по каплям раствор хлороводородной кислоты до растворения осадка. К прозрачному раствору прибавляют каплю фенолфталеина и по каплям – раствор аммиака, тщательно перемешивая содержимое пробирки после добавления каждой капли. Аммиак добавляют до тех пор, пока раствор не приобретет исчезающую розовую окраску.

В присутствии ионов магния выпадает белый кристаллический осадок. Осаждение можно ускорить охлаждением раствора или потиранием стенок пробирки стеклянной палочкой.

## 2.2. Реакция с 8-оксихинолином.

Ионы магния в аммиачной среде ( $\text{pH} = 9.5\text{--}12.7$ ) образуют с 8-оксихинолином зеленовато-желтый кристаллический осадок внутрикомплексного соединения – оксихинолята магния:



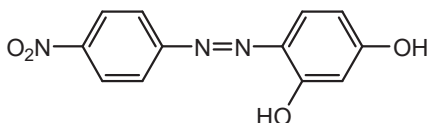
Оксихинолят магния растворим в минеральных кислотах и уксусной кислоте. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают этой реакции. Мешают катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и др., также образующие комплексы с 8-оксихинолином.

Предел обнаружения 0.1 мг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, каплю раствора фенолфталеина и по каплям раствор аммиака до появления розовой окраски. Смесь нагревают до кипения и прибавляют по каплям спиртовой раствор 8-оксихинолина. В присутствии ионов магния образуется зеленовато-желтый осадок. Реакция требует точного соблюдения  $\text{pH}$ .

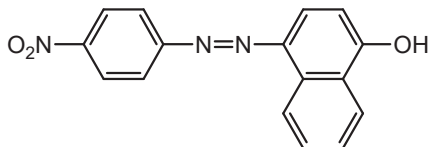
## 2.3. Реакция с магниезоном I и магниезоном II.

Для обнаружения ионов магния может быть использована способность нерастворимого в воде гидроксида магния адсорбировать некоторые органические растворители, причем их окраска в растворе и в адсорбированном состоянии различна. В качестве реагента применяют магниезон I (*n*-нитробензолазорезорцин):





или магнезон II (*n*-нитробензолазо- $\alpha$ -нафтол):



В щелочном растворе эти красители имеют красную или красно-фиолетовую окраску. Адсорбируясь на поверхности гидроксида магния, они окрашивают ее в синий цвет.

Ионы щелочных и щелочноземельных металлов не мешают этой реакции. Соли аммония препятствуют образованию  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и поэтому должны быть удалены. Также должны быть замаскированы все катионы, образующие нерастворимые гидроксиды.

Предел обнаружения: с магнезоном I – 0.9 мкг; с магнезоном II – 0.2 мкг.

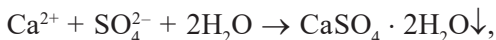
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора соли магния, 4–6 капель щелочного раствора реагента. Посинение раствора или выпадение синего осадка указывает на присутствие в исследуемом растворе ионов магния. В сильно-кислой среде появляется желтая окраска. В этом случае необходимо нейтрализовать раствор щелочью.

#### *Реакции иона $\text{Ca}^{2+}$*

Ионы кальция образуют малорастворимые карбонат, сульфат, фосфат, оксалат и фторид. Водные растворы солей кальция бесцветны. Соли кальция окрашивают бесцветное пламя горелки в кирпично-красный цвет.

#### 2.4. Реакция с сульфат-ионом.

Катионы кальция образуют с сульфат-ионами белый осадок:



заметно растворимый в воде. Сульфаты щелочных металлов и серная кислота осаждают ионы кальция только из концентрированных растворов.

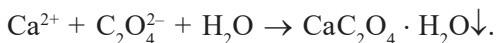
Осадок  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворим в кислотах легче, чем сульфаты бария и стронция. Ионы свинца (II) мешают только в том случае, когда их концентрация значительно превышает концентрацию ионов кальция.

Предел обнаружения 3 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли исследуемого раствора и 1–2 капли раствора серной кислоты или сульфата щелочного металла. Осадок выпадает через несколько минут. Из разбавленных растворов кристаллы выпадают в виде длинных игл.

#### 2.5. Реакция с оксалат-ионом.

Оксалат-ионы образуют с ионами кальция белый кристаллический осадок



Реакцию проводят в нейтральной или слабокислой среде в присутствии уксусной кислоты, в которой оксалат кальция не растворяется. Осадок  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  не растворим в растворе аммиака, но растворяется в разбавленных растворах минеральных кислот.

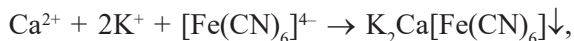
Оксалат кальция менее растворим, чем оксалаты бария и стронция, однако в присутствии больших количеств ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  возможно выпадение этих осадков.

Предел обнаружения 1 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, каплю раствора уксусной кислоты и 2–3 капли раствора оксалата аммония. В присутствии ионов кальция образуется белый осадок.

#### 2.6. Реакция с гексацианоферратом (II) калия.

Ионы кальция при взаимодействии с гексацианоферратом (II) калия образуют белый кристаллический осадок:



не растворимый в уксусной кислоте. В присутствии ионов аммония осаждается менее растворимая соль переменного состава.

Эта реакция позволяет обнаружить ионы кальция в присутствии ионов стронция. Мешают ионы бария и другие катионы, образующие нерастворимые осадки ферроцианидов.

Предел обнаружения 25 мкг.

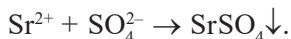
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора, 2–3 капли раствора аммиака. Нагревают раствор до кипения и прибавляют 2–6 капель раствора гексацианоферрата (II) калия  $K_4[Fe(CN)_6]$ . В присутствии ионов кальция выпадает белый осадок.

### *Реакции иона $Sr^{2+}$*

Ионы стронция так же, как и ионы кальция, образуют малорастворимые карбонат, сульфат, фосфат, оксалат, фторид, а также хромат. Водные растворы солей стронция бесцветны. Соли стронция окрашивают бесцветное пламя горелки в карминово-красный цвет.

#### *2.7. Реакция с сульфат-ионами.*

Ионы стронция образуют с сульфат-ионами белый осадок:



Образующийся осадок не растворим в щелочах, в растворе сульфата аммония (в отличие от сульфата кальция).

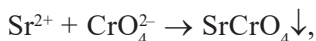
Насыщенный раствор сульфата кальция (гипсовая вода) также образует с ионами стронция белый осадок. Однако осадок образуется при нагревании или длительном стоянии, тогда как ион бария осаждается гипсовой водой на холоду. С помощью этой реакции можно отличить ионы стронция и бария от ионов кальция. Обнаружение ионов стронция по реакции с гипсовой водой проводят после отделения ионов бария с помощью дихромата калия в присутствии ацетата натрия.

Предел обнаружения 100 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5 капель исследуемого раствора, 6–8 капель гипсовой воды, нагревают пробирку на водяной бане и оставляют на 10–15 мин. В присутствии ионов стронция наблюдается незначительное помутнение.

#### *2.8. Реакция с хромат-ионами.*

Ионы стронция образуют с хромат-ионами желтый осадок:



растворимый в хлороводородной и азотной кислотах и, в отличие от хромата бария, в уксусной кислоте. Дихромат-ионы с ионами стронция не образуют осадка (в отличие от ионов бария).

Предел обнаружения 20 мкг.

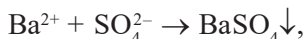
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют такое же количество раствора хромата калия. В присутствии ионов стронция образуется желтый осадок.

### *Реакции иона $Ba^{2+}$*

Ионы бария также образуют малорастворимые карбонат, сульфат, фосфат, оксалат, фторид, а также хромат. Водные растворы солей бария бесцветны. Соли бария окрашивают бесцветное пламя горелки в желто-зеленый цвет.

#### 2.9. Реакция с сульфат-ионами.

Ионы бария образуют с сульфат-ионами белый кристаллический осадок:



не растворимый в растворах щелочей и кислот, за исключением концентрированной серной кислоты, в которой он заметно растворяется с образованием гидросульфата бария.

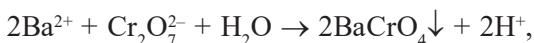
Осадок сульфата бария образуется и при добавлении к раствору, содержащему ионы бария, гипсовой воды. В отличие от сульфата стронция, сульфат бария образуется мгновенно.

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и такое же количество серной кислоты или ее растворимой соли, или 15–20 капель гипсовой воды. В присутствии ионов бария образуется белый осадок, не растворимый в кислотах.

#### 2.10. Реакция с дихромат- и хромат-ионами.

Ионы бария образуют с дихромат-ионами желтый осадок хромата бария:

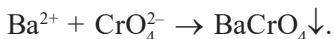


растворимый в сильных кислотах и не растворимый в уксусной кислоте. Поскольку в результате протекания реакции образуется

сильная кислота, то реакция не протекает до конца. Для смещения химического равновесия в сторону продуктов реакции к раствору, кроме дихромата калия, добавляют ацетат натрия, при этом сильная кислота будет замещена слабой уксусной кислотой, в которой хромат бария не растворяется.

Ионы стронция и кальция не взаимодействуют с дихроматом калия и обнаружению ионов бария не мешают. Мешают ионы  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и другие катионы, образующие нерастворимые хроматы.

Осадок хромата бария образуется и при взаимодействии ионов бария с хромат-ионами:



Ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  мешают обнаружению ионов бария, так как образуют окрашенные осадки при взаимодействии с хромат-ионами.

Предел обнаружения 10 мкг.

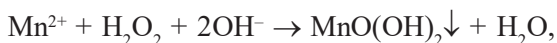
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 4–5 капель исследуемого раствора, нагревают на водяной бане до кипения и прибавляют 4–5 капель раствора хромата или дихромата калия. В последнем случае добавляют также 4–5 капель раствора ацетата натрия. В присутствии ионов бария выпадает желтый осадок.

### *Реакции иона $\text{Mn}^{2+}$*

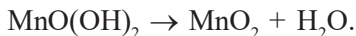
Ионы марганца (II) образуют малорастворимые сульфид, карбонат, фторид и фосфат. Водные растворы солей марганца (II) при достаточно больших концентрациях имеют бледно-розовую окраску. Сильно разбавленные водные растворы практически бесцветны.

#### *2.11. Реакция с пероксидом водорода.*

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет ионы  $\text{Mn}^{2+}$  до оксигидроксида марганца (IV)  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  – белого осадка:



который становится коричневым:

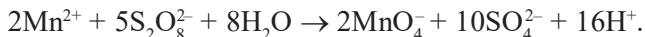


Предел обнаружения 0.1 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли исследуемого раствора и прибавляют каплю раствора гидроксида натрия и 2–3 капли раствора пероксида водорода. Выпавший вначале белый осадок быстро становится коричневым.

2.12. Реакция с персульфатом аммония.

Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии катализатора (соли серебра, кобальта и меди) в кислой среде окисляет ионы марганца (II) в перманганат-ионы:



При этом раствор становится малиновым.

Предел обнаружения 0.1 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят несколько кристаллов или 0.5 см<sup>3</sup> насыщенного раствора персульфата аммония, 0.5 см<sup>3</sup> раствора серной или азотной кислоты, 2–3 капли раствора катализатора и нагревают до кипения. Далее прибавляют каплю исследуемого раствора. В присутствии ионов марганца (II) раствор окрашивается в малиновый цвет.

2.13. Реакция с висмутатом натрия.

Висмутат натрия в присутствии азотной кислоты окисляет на холоду ионы марганца (II) в перманганат-ионы, имеющие малиновую окраску:



Предел обнаружения 4 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5 капель концентрированной азотной кислоты, несколько крупинок висмутата натрия. Смесь перемешивают и прибавляют 1–2 капли исследуемого раствора. Раствор окрашивается в малиновый цвет. Избыток висмутата натрия может маскировать окраску раствора.

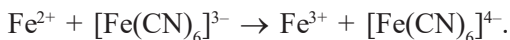
### *Реакции иона $\text{Fe}^{2+}$*

Растворимость солей железа (II) аналогична растворимости солей марганца (II). Не растворимы в воде фосфат, сульфид, ферро- и феррицианид, а также некоторые основные соли. Растворы солей

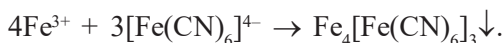
железа (II) окрашены в бледно-зеленый цвет, разбавленные растворы бесцветны.

2.14. Реакция с гексацианоферратом (III) калия (красная кровяная соль).

Ионы железа (II) реагируют с гексацианоферратом (III) калия  $K_3[Fe(CN)_6]$  в кислой среде с образованием темно-синего осадка «турнбулевой сини». Ранее полагали, что состав осадка соответствует формуле  $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$  с переменным числом молекул воды. По современным представлениям состав этого осадка совпадает с составом «берлинской лазури» (реакция 2.16), поскольку при его образовании осуществляется окислительно-восстановительная реакция с переносом электрона от «внешнесферного» железа (II) к «внутрисферному» железу (III):



Образующиеся ионы  $Fe^{3+}$  взаимодействуют с  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионами, образуя осадок:



Суммарное уравнение реакции



Различие в окраске «турнбулевой сини» и «берлинской лазури» объясняется тем, что в состав осадка входят ионы калия и этот состав меняется в зависимости от условий осаждения.

Осадок «турнбулевой сини» не растворяется в кислотах, но разлагается в щелочной среде.

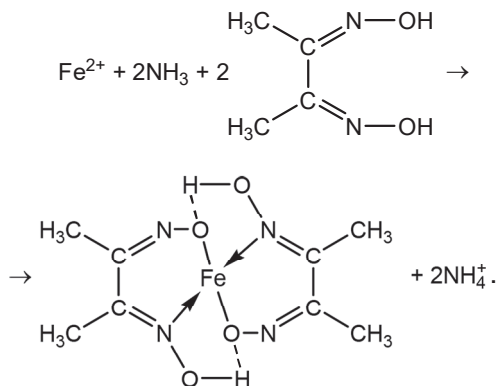
Обнаружению ионов железа (II) мешают большие концентрации ионов железа (III), поскольку при их взаимодействии с гексацианоферратом (III) калия раствор окрашивается в темно-коричневый цвет из-за образования  $Fe[Fe(CN)_6]$ . Осадки с гексацианоферратом (III) калия образуют катионы  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , но все эти осадки сравнительно слабо окрашены и практически не мешают обнаружению ионов железа (II). При подкислении раствора многие гексацианоферраты (III) растворяются, и окраска «турнбулевой сини» становится более заметной.

Предел обнаружения 0.5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1–2 капли хлороводородной кислоты и 2–3 капли раствора гексацианоферрата (III) калия. В присутствии ионов железа (II) раствор окрашивается в синий цвет и выделяется синий осадок.

2.15. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева).

Ионы железа (II) в аммиачной среде с диметилглиоксимом образуют растворимое в воде внутрикомплексное соединение красного цвета:



При действии на образующееся соединение окислителей, например  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ионы железа (II) окисляются до железа (III), и красная окраска исчезает.

Обнаружению ионов  $\text{Fe}^{2+}$  с диметилглиоксимом мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , образующие с аммиаком бурый осадок  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , и ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , взаимодействующие с диметилглиоксимом с образованием соединения бурого цвета и красного осадка (реакция 3.6) соответственно. Мешающее действие ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  устраняют добавлением винной кислоты, а ионов  $\text{Ni}^{2+}$  – цианида калия, связывающего ионы никеля в бесцветные комплексные ионы  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

Предел обнаружения 0.4 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, 1–2 капли раствора диметилглиоксима и раствор



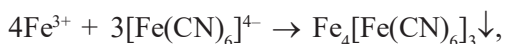
аммиака до щелочной реакции. В присутствии ионов железа (II) появляется розово-красное окрашивание. Со временем окраска раствора исчезает, так как двухвалентное железо окисляется до трехвалентного.

### *Реакции иона $\text{Fe}^{3+}$*

Растворимость солей железа (III) аналогична растворимости солей алюминия. Нерастворимы в воде фосфат, сульфид, ферро- и феррицианид, а также некоторые основные соли. Растворы солей железа (III) имеют желтую окраску.

2.16. Реакция с гексацианоферратом (II) калия (желтая кровавая соль).

Ионы железа (III) в кислой среде ( $\text{pH} = 2-3$ ) взаимодействуют с гексацианоферратом (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с образованием темно-синего осадка «берлинской лазури»:



не растворимого в минеральных кислотах, но растворяющегося в щавелевой кислоте и щелочах.

Обнаружению ионов железа (III) мешают окислители, окисляющие гексацианоферрат (II)-ион в гексацианоферрат (III)-ион, и восстановители, восстанавливающие ионы железа (III) в ионы железа (II). Также мешающее действие оказывают анионы  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , тартраты, связывающие ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в прочные комплексы, и большие количества ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Hg}^{2+}$ , образующие окрашенные осадки.

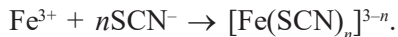
Предел обнаружения 0.05 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, прибавляют 1–2 капли раствора хлороводородной кислоты и 2 капли гексацианоферрата (II) калия. В присутствии ионов железа (III) раствор окрашивается в синий цвет и выпадает темно-синий осадок.

2.17. Реакция с роданид-ионами.

Роданид- или тиоцианат-ионы образуют с ионами железа (III) комплексное соединение кроваво-красного цвета. В зависимости

от концентрации роданид-иона могут образоваться комплексы различного состава:



Анионы, связывающие железо (III) в более прочные комплексы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), мешают этой реакции. Мешают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , образующие черный осадок  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ , а также ионы  $\text{Hg}^{2+}$ , образующей прочный комплекс  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ .

Предел обнаружения 0.25 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора и прибавляют 2–3 капли роданида аммония или калия. В присутствии ионов железа (III) раствор окрашивается в кроваво-красный цвет.

### *Реакции иона $\text{Cr}^{3+}$*

Растворимость солей хрома (III) близка к растворимости солей алюминия. Нерастворимыми являются карбонат, фосфат, цезиевые квасцы. Растворы солей хрома (III) имеют зеленоватую или фиолетовую окраску.

#### 2.18. Реакция с пероксидом водорода.

Пероксид водорода в щелочной среде окисляет ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в хромат-ионы:

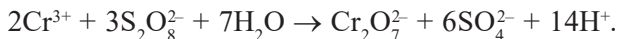


Предел обнаружения 0.25 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 3–5 капель исследуемого раствора, прибавляют по 3–5 капель щелочи и пероксида водорода и раствор кипятят. В присутствии ионов хрома (III) раствор окрашивается в желтый цвет.

#### 2.19. Реакция с персульфатом аммония.

Ионы хрома (III) окисляются в серно- или азотнокислой среде персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра до дихромат-ионов:



Мешают обнаружению ионов хрома (III) большие количества окрашенных ионов, а также ионы, окисляющиеся персульфатом с образованием окрашенных соединений, например ионы  $Mn^{2+}$ .

Предел обнаружения 5 мкг.

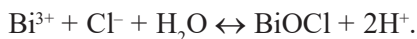
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5–6 капель раствора или несколько крупинок персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$ , 2–3 капли раствора серной или азотной кислоты (но не хлороводородной, так как хлорид-ионы также окисляются!), каплю раствора нитрата серебра, 2–3 капли исследуемого раствора и нагревают 2–3 мин. В присутствии ионов хрома (III) появится оранжевая окраска.

### *Реакции иона $Bi^{3+}$*

Соли висмута (III) в водных растворах гидролизуются с образованием малорастворимых солей висмута  $BiO^+$ . Для подавления гидролиза и получения прозрачных растворов соли висмута (III) растворяют не в дистиллированной воде, а в растворах кислот, чаще всего хлороводородной. В водных растворах ион висмута (III) бесцветен.

#### 2.20. Реакция гидролиза солей висмута (III).

Разбавление растворов солей висмута (III) водой приводит к их гидролизу с выделением белого осадка:



При добавлении раствора хлороводородной кислоты и нагревании осадок растворяется.

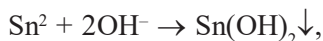
Предел обнаружения 20 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют по каплям воду. В присутствии ионов висмута (III) выпадает белый осадок.

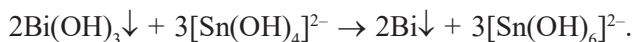
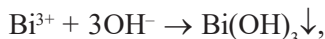
#### 2.21. Реакция с соединениями олова (II).

Соединения олова (II) в щелочной среде ( $pH = 10$ ) восстанавливают ионы висмута (III) до металлического висмута, выделяющегося в виде черного осадка, олово (II) при этом окисляется до олова (IV).

Для выполнения реакции к раствору соединения олова (II) прибавляют раствор щелочи до растворения первоначально выпавшего осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ :



К полученному щелочному раствору прибавляют каплю раствора соли висмута (III). При этом выпадает черный осадок металлического висмута:



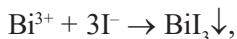
Следует избегать прибавления концентрированной щелочи и нагревания, так как в этих условиях может выпасть черный осадок металлического олова вследствие разложения гидроксиокомплекса олова (II). Если же избыток щелочи слишком мал, при стоянии может образоваться черный осадок оксида олова (II).

Предел обнаружения 1 мкг.

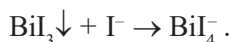
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2 капли раствора хлорида олова (II), 8–10 капель раствора щелочи до растворения первоначально выпавшего осадка  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  и добавляют 1–2 капли раствора соли висмута (III). В присутствии ионов висмута (III) выпадает черный осадок.

## 2.22. Реакция с йодид-ионами.

Ионы висмута (III) при взаимодействии с йодид-ионами образуют черный осадок йодида висмута (III), похожий на металлический йод:



растворяющийся в избытке реагента с образованием комплексного иона желто-оранжевого цвета:



При умеренном разбавлении водой этого раствора черный осадок йодида висмута (III) снова выпадает. При сильном разбав-

лении вместо черного осадка выпадает оранжевый осадок основной соли:



Предел обнаружения 0.5 мкг.

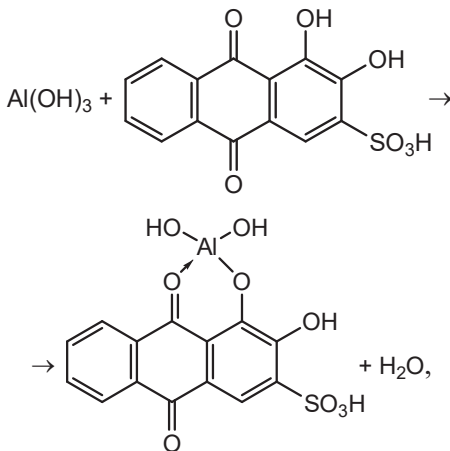
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–5 капель исследуемого раствора и прибавляют по каплям раствор йодида калия до выпадения черного осадка. Дальнейшее прибавление раствора йодида калия приводит к растворению осадка и образованию оранжевого раствора в присутствии ионов висмута (III).

### Реакции иона $\text{Al}^{3+}$

Большинство солей алюминия, образованных сильными кислотами, растворимы в воде. Нерастворимыми солями алюминия являются фосфат, основной ацетат, оксихинолят, цезиевые квасцы. В водных растворах ион алюминия бесцветен.

#### 2.23. Реакция с ализариновым красным.

Ионы алюминия в щелочной среде образуют с ализариновым красным (натриевая соль 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфокислоты) малорастворимое внутрикомплексное соединение ярко-красного цвета:



не растворимое в уксусной кислоте.

Кислотность раствора сильно влияет на результат открытия ионов алюминия. Так, в щелочной среде ализариновый красный окрашен в фиолетовый цвет, поэтому открытие следует проводить в умеренно кислой среде ( $\text{pH} = 4.2\text{--}4.6$ ), где ализариновый красный окрашен в желтый цвет.

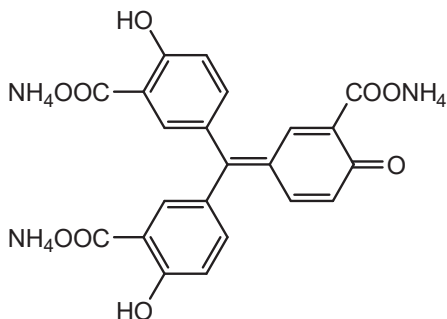
Ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  мешают этой реакции, так как образуют с этим реагентом окрашенные осадки.

Предел обнаружения 0.65 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют раствор щелочи до щелочной реакции (по лакмусовой бумаге). К раствору прибавляют 1–2 капли спиртового раствора ализаринового красного (раствор при этом окрашивается в фиолетовый цвет), затем по каплям – раствор уксусной кислоты до исчезновения фиолетовой окраски. В присутствии ионов алюминия, в зависимости от их концентрации, выпадает красный осадок или появляется красное окрашивание раствора. В отсутствие ионов  $\text{Al}^{3+}$  раствор приобретает желтый цвет – окраска ализаринового красного в щелочной среде.

## 2.24. Реакция с алюминоном.

Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты):



при взаимодействии с ионами алюминия в уксуснокислой или аммиачной среде образует внутрикомплексное соединение красного цвета. Точное строение комплекса в растворе неизвестно.

Мешают катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , образующие окрашенные комплексы с алюминоном. Также мешают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ .

Чувствительность реакции снижают большие количества фосфатов, оксалатов и фторидов.

Предел обнаружения 0.1 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–5 капель исследуемого раствора, прибавляют 2–3 капли раствора уксусной кислоты и 3–5 капель раствора алюминона. Смесь нагревают на кипящей водяной бане, прибавляют несколько капель раствора аммиака до щелочной реакции (по лакмусовой бумаге) и 2–3 капли раствора карбоната аммония. В зависимости от содержания алюминия выпадает осадок или образуется красное окрашивание.

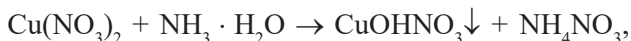
### 3) Качественные реакции катионов 3-й аналитической группы

#### *Реакции иона $\text{Cu}^{2+}$*

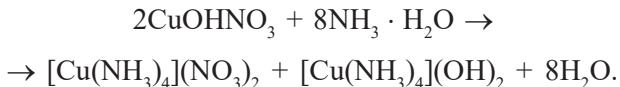
Растворы солей меди (II) обладают голубой окраской с разными оттенками (от голубой до сине-зеленой). Из солей меди (II) в воде растворяются сульфат, нитрат, хлорид, бромид, фторид и ацетат. Малорастворимыми являются сульфид, карбонат, оксалат, фосфат, хромат. Катионы  $\text{Cu}^{2+}$  участвуют в окислительно-восстановительных реакциях.

3.1. Реакция с водным раствором аммиака.

Аммиак в небольших количествах с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  образует зеленовато-голубой осадок основной соли, например:



который легко растворяется в избытке реагента



При этом раствор окрашивается в интенсивный ярко-синий цвет, обусловленный окраской иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

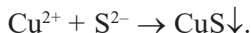
При подкислении аммиачный комплекс меди разрушается, при этом синяя окраска раствора переходит в голубую.

Предел обнаружения 40 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 1–2 капли исследуемого раствора и 1–2 капли раствора аммиака. К образовавшейся суспензии зеленовато-голубого цвета продолжают добавлять по каплям водный раствор аммиака, при этом осадок основной соли меди (II) растворяется с образованием ярко-синего раствора.

### 3.2. Реакция с сульфид-ионом.

Сероводород и сульфид натрия при взаимодействии с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  образуют черный осадок сульфида меди (II):



Выпадающий осадок не растворим в разбавленных серной и хлороводородной кислотах, но растворяется в кипящей 2 н азотной кислоте.

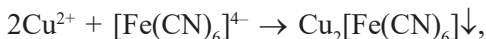
Реакция не является селективной, поскольку большинство ионов тяжелых металлов образуют нерастворимые в воде сульфиды.

Предел обнаружения 1 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 2–3 капли исследуемого раствора и 3–4 капли раствора сульфида натрия. В присутствии ионов меди (II) выпадает черный осадок.

### 3.3. Реакция с гексацианоферратом (II) калия.

Гексацианоферрат (II) калия образует с катионами меди (II) в нейтральной или слабокислой среде красно-коричневый осадок:



не растворимый в разбавленных кислотах, но растворяющийся в концентрированном растворе аммиака.

Обнаружению ионов меди (II) данной реакцией мешают катионы, образующие окрашенные осадки ферроцианидов. Окислители, превращающие  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а также восстановители, переводящие  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}^+$ , должны отсутствовать.

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют 3–4 капли раствора  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В присутствии ионов меди (II) выпадает красно-коричневый осадок.

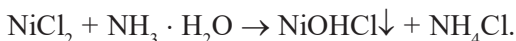


### Реакции иона $\text{Ni}^{2+}$

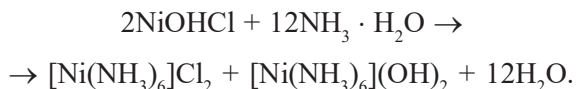
Соединения двухвалентного никеля наиболее прочные. Водные растворы солей никеля (II) окрашены в зеленый цвет вследствие образования гидратированных катионов. Хорошо растворяются в воде такие соли никеля (II), как хлорид, нитрат, сульфат и ацетат.

#### 3.4. Реакция с водным раствором аммиака.

Аммиак, добавленный в небольших количествах, образует с ионами  $\text{Ni}^{2+}$  светло-зеленый осадок основной соли:



Образующийся осадок растворяется в избытке реагента с образованием комплексного соединения синего цвета, обусловленного окраской иона  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ :



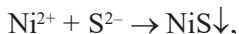
При подкислении аммиачный комплекс никеля разрушается, при этом синяя окраска раствора переходит в зеленую.

Предел обнаружения 30 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака до выпадения светло-зеленого осадка в присутствии ионов никеля (II). Далее добавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения осадка с образованием раствора синего цвета.

#### 3.5. Реакция с сульфид-ионом.

Сульфид-ион осаждает ионы никеля (II) в виде черного осадка сульфида никеля:



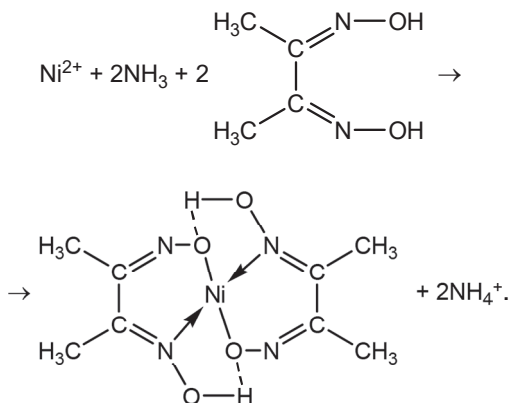
поверхность которого часто покрывается пленкой с серебристым блеском. Свежеосажденный сульфид никеля (II) представляет собой  $\alpha$ -NiS, который при непродолжительном стоянии переходит в  $\gamma$ -NiS, растворимый в концентрированной азотной кислоте.

Предел обнаружения 0.5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли исследуемого раствора и 2–3 капли сульфида натрия или аммония. В присутствии ионов никеля (II) образуется черный осадок. Сульфид никеля при получении его реакцией взаимодействия с сульфидом аммония частично образует золь коричневой окраски.

### 3.6. Реакция с диметилглиоксимом (реактив Чугаева).

Диметилглиоксим в аммиачной среде образует нерастворимое в воде внутрикомплексное соединение красного цвета – диметилглиоксимат никеля:



Осадок диметилглиоксимата никеля (II) растворим в сильных кислотах и щелочах и не растворим в разбавленном растворе аммиака.

Обнаружению ионов  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом мешают ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , образующие с реагентом растворимое внутрикомплексное соединение красного цвета, разрушающееся действием пероксида водорода (отличие от диметилглиоксимата никеля). Мешающее влияние железа (III) устраняют, связывая его в комплекс с винной или лимонной кислотами. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  с диметилглиоксимом образуют растворимое соединение бурого цвета. В присутствии аммиака окрашивание усиливается настолько, что обнаружение  $\text{Ni}^{2+}$ , особенно при больших количествах  $\text{Cu}^{2+}$ , становится ненадежным.

Предел обнаружения 0.16 мкг.

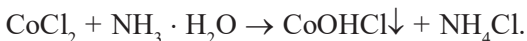
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора, 3–4 капли концентрированного раствора аммиака и 1–2 капли спиртового раствора диметилглиоксима. В присутствии ионов никеля (II) выпадает розово-красный осадок.

### *Реакции иона $\text{Co}^{2+}$*

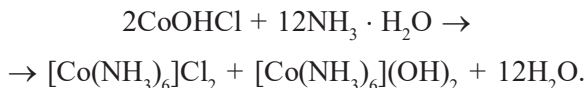
Водные растворы солей кобальта (II) окрашены в розовый цвет. Хорошо растворяются в воде хлорид, нитрат, сульфат и ацетат кобальта (II). Соединения кобальта (II) легко окисляются до соединений кобальта (III).

#### 3.7. Реакция с водным раствором аммиака.

Аммиак, добавленный в небольших количествах, образует с ионами  $\text{Co}^{2+}$  синий осадок основной соли:



Дальнейшее прибавление раствора аммиака приводит к растворению осадка с образованием аммиачного комплекса ионов кобальта (II) грязно-желтого цвета:



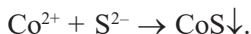
При стоянии на воздухе раствор становится красноватым вследствие окисления кобальта (II) до кобальта (III) и образования более устойчивого аммиачного комплексного иона  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Предел обнаружения 30 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака до выпадения синего осадка в присутствии ионов кобальта (II). Далее продолжают прибавление раствора аммиака до полного растворения осадка и образования грязно-желтого раствора.

#### 3.8. Реакция с сульфид-ионом.

Сульфид-ион образует с ионами кобальта (II) черный осадок сульфида кобальта:



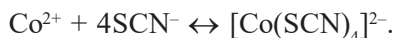
Свежеосажденный сульфид кобальта так же, как и сульфид никеля, растворим в разбавленных кислотах. Однако при непродолжительном стоянии он переходит в сульфид другой модификации, не растворимый в разбавленных кислотах, но растворимый в них в присутствии окислителей. Сульфид кобальта (II), подобно сульфиду никеля (II), легко переходит в коллоидное состояние. Его золи имеют коричневую окраску.

Предел обнаружения 0.5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли исследуемого раствора и 2–3 капли сульфида натрия или аммония. В присутствии ионов кобальта (II) образуется черный осадок.

### 3.9. Реакция с роданид-ионом.

Роданид- или тиоцианат-ионы образуют с ионами кобальта (II) неустойчивое комплексное соединение синего цвета:



Для смещения химического равновесия этой реакции вправо вводят большой избыток раствора реагента. Устойчивость комплекса повышается в присутствии органических растворителей (ацетон, изоамиловый спирт, диэтиловый эфир). Если органический растворитель смешивается с водой, то весь раствор приобретает синюю окраску. При использовании несмешивающегося с водой растворителя окраска появляется только в слое растворителя. При этом тетратиоцианатный комплекс кобальта (II) переходит в органическую фазу и окрашивает ее в синий цвет.

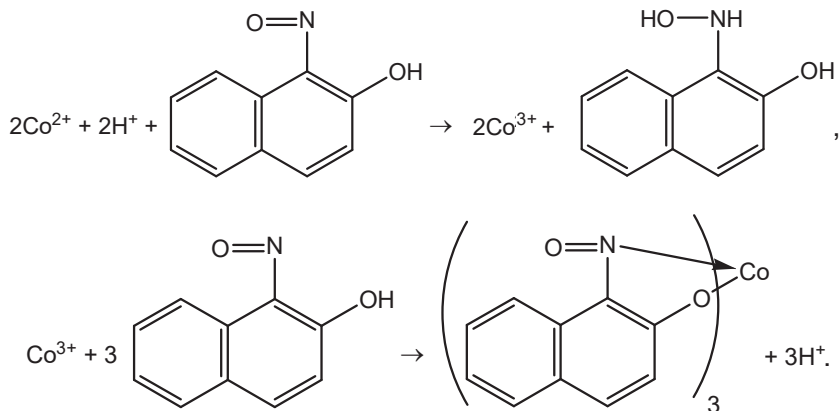
Этой реакции мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , образующие комплексное соединение кроваво-красного цвета, которое также извлекается органическими растворителями и маскирует окраску тиоцианата кобальта. Мешающее влияние  $\text{Fe}^{3+}$  устраняют, связывая его в прочные фторидные или фосфатные комплексы, а также восстанавливая до  $\text{Fe}^{2+}$  добавлением нескольких капель  $\text{SnCl}_2$ .

Предел обнаружения 3 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и 3–5 капель насыщенного водного раствора роданида аммония или калия. В присутствии ионов кобальта (II) появляется синее окрашивание.

### 3.10. Реакция с реактивом Ильинского.

Реактив Ильинского, или  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, в нейтральной или слабокислой среде окисляет ионы  $\text{Co}^{2+}$  в  $\text{Co}^{3+}$  и образует с последними не растворимое в воде и минеральных кислотах внутрикомплексное соединение красного цвета:



Обнаружению ионов кобальта (II) мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , образующие с реагентом окрашенные осадки, однако эти соединения растворимы в минеральных кислотах. Поэтому в присутствии небольших количеств указанных выше ионов кобальт следует открывать в кислой среде.

Предел обнаружения 0.2 мкг.

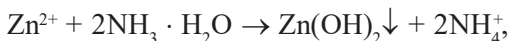
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, 1–2 капли уксусной кислоты и разбавляют несколькими каплями воды. Далее добавляют 2–3 капли реактива Ильинского и нагревают. В присутствии ионов кобальта (II) образуется красный осадок внутрикомплексного соединения.

### Реакции иона $\text{Zn}^{2+}$

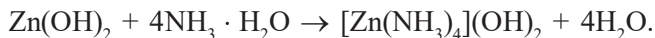
Растворимыми в воде являются следующие соли цинка: хлорид, нитрат, сульфат и ацетат. Водные растворы солей цинка бесцветны.

### 3.11. Реакция с водным раствором аммиака.

Аммиак, добавленный в малых количествах, образует с ионами цинка белый осадок гидроксида цинка:



который растворяется в избытке реагента с образованием бесцветного аммиачного комплексного соединения:

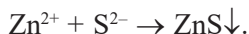


Предел обнаружения 30 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5–6 капель исследуемого раствора, прибавляют по каплям водный раствор аммиака. В присутствии ионов цинка выпадает белый осадок. При дальнейшем добавлении раствора аммиака осадок растворяется с образованием бесцветного раствора.

### 3.12. Реакция с сульфид-ионом.

Сульфид-ионы в нейтральной, слабощелочной и слабокислой среде (pH = 2–9) образуют с ионами цинка белый аморфный осадок сульфида цинка:



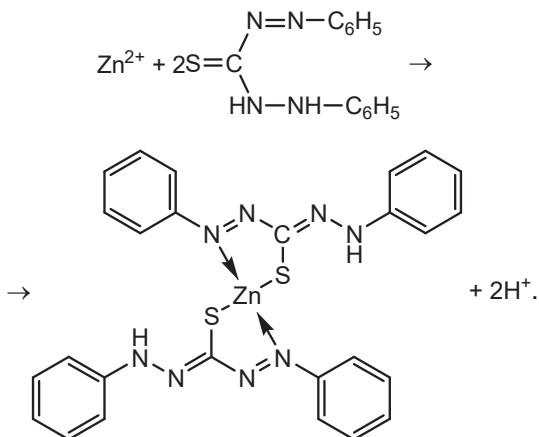
Свежеосажденный ZnS растворим в разбавленных минеральных кислотах и не растворим в уксусной кислоте. Поэтому реакцию обнаружения цинка часто проводят в присутствии уксусной кислоты, поскольку в этих условиях ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  не оказывают мешающего действия. При стоянии сульфид цинка превращается в другую модификацию, труднее растворяющуюся в минеральных кислотах.

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и прибавляют 1–2 капли свежеприготовленного раствора сульфида аммония или натрия. В присутствии ионов цинка образуется белый осадок.

### 3.13. Реакция с дитизоном.

Дитизон в нейтральном, щелочном и уксуснокислом растворах образует с ионами цинка внутрикомплексное соединение – дитизонат цинка:



Эта соль хорошо растворяется в хлороформе, четыреххлористом углеводе и других неполярных растворителях с окрашиванием раствора в красный цвет. Окрашенные соединения образуют также ионы  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Влияние ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  может быть устранено введением тиосульфата натрия, связывающего указанные ионы в прочные комплексные соединения.

Предел обнаружения 0.025 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора, по 5–6 капель раствора ацетата натрия и уксусной кислоты и 1–2 см<sup>3</sup> раствора дитизона в хлороформе или четыреххлористом углеводе. Полученную смесь встряхивают. В присутствии ионов цинка органический слой окрашивается в красный цвет.

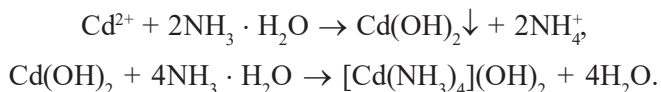
### Реакции иона $\text{Cd}^{2+}$

Соли кадмия, образованные сильными неорганическими и слабыми органическими кислотами, растворимы в воде, тогда как соли слабых неорганических кислот в воде практически не растворимы. Водные растворы солей кадмия бесцветны.

#### 3.14. Реакция с водным раствором аммиака.

Так же, как и с ионами цинка, аммиак при взаимодействии с ионами кадмия образует белый осадок, растворимый в избытке

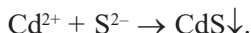
раствора аммиака с образованием бесцветного аммиачного комплекса:



*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5–6 капель исследуемого раствора, прибавляют по каплям водный раствор аммиака. В присутствии ионов кадмия выпадает белый осадок. При дальнейшем добавлении раствора аммиака осадок растворяется с образованием бесцветного раствора.

### 3.15. Реакция с сульфид-ионом.

Сульфид-ион образует с ионами кадмия малорастворимое в воде соединение:



Цвет осадка зависит от условий осаждения: в нейтральных, слабощелочных и слабокислых растворах – желтого, в сильнокислых растворах при нагревании получают осадки различных цветов – от оранжевого до коричневого. Осадок растворяется при нагревании в минеральных кислотах.

Мешают определению ионы тяжелых металлов, образующих не растворимые в кислотах сульфиды.

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, 2 капли раствора сульфида аммония или натрия. В присутствии ионов кадмия образуется желтый осадок.

### 3.16. Реакция с тетрайодовисмутатом (III) калия.

Тетрайодовисмутат (III) калия  $\text{K}[\text{BiI}_4]$  при действии на раствор солей кадмия выделяет черный осадок йодида висмута (III):



который растворяется при добавлении избытка раствора йодида калия или тиосульфата натрия.

Предел обнаружения 20 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5 капель раствора хлорида висмута (III) и прибавляют по каплям раствор йодида калия



до выпадения черного осадка и его растворения в избытке KI. Далее в пробирку добавляют 4–5 капель исследуемого раствора. В присутствии ионов кадмия выпадает черный осадок йодида висмута (III).

#### **4) Качественные реакции некоторых катионов 4–5-й аналитических групп**

##### *Реакции иона Sn (II)*

Олово образует два ряда соединений, в которых проявляет степени окисления +2 и +4. Растворы солей олова бесцветные. Большинство солей двухвалентного олова не растворимы в воде.

##### **4.1. Реакция с солями железа (III).**

Олово (II) является хорошим восстановителем, способным восстанавливать многие окислители. Так, при взаимодействии с солями железа (III) оно восстанавливает железо (III) до железа (II), само окисляясь до олова (IV):



В результате протекания реакции исчезает желтая окраска раствора соли железа (III).

Предел обнаружения 10 мкг.

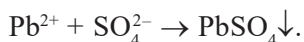
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли раствора соли железа (III), прибавляют по капле растворов хлороводородной кислоты и гексацианоферрата (III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . При этом синего осадка не образуется. После этого добавляют 1–2 капли исследуемого раствора. В присутствии ионов  $\text{Sn}^{2+}$  появляется синий осадок «турнбулевой сини».

##### *Реакции иона Pb<sup>2+</sup>*

Свинец в соединениях проявляет степени окисления +2 и +4. Растворы солей свинца (II) бесцветные. Растворимы только нитрат и ацетат свинца (II).

#### 4.2. Реакция с серной кислотой и растворимыми сульфатами.

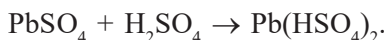
Катионы  $\text{Pb}^{2+}$  при взаимодействии в растворе с сульфат-ионами образуют белый кристаллический осадок сульфата свинца (II):



Осадок сульфата свинца (II) растворяется при нагревании в щелочах (в отличие от осадков сульфатов кальция, стронция и бария):



Растворение сульфата свинца в концентрированной серной кислоте происходит вследствие образования растворимого гидросульфата свинца (II):



Сульфат свинца (II) растворяется также при нагревании с 30 % раствором ацетата аммония:



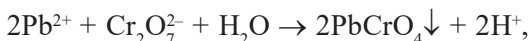
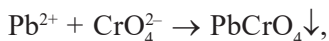
Открытию катионов свинца в виде сульфата свинца мешают катионы, образующие малорастворимые сульфаты.

Предел обнаружения 15 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5 капель исследуемого раствора, прибавляют столько же капель раствора сульфата натрия или калия. В присутствии ионов  $\text{Pb}^{2+}$  выпадает белый осадок. Осадок делят на две части, помещая их в разные пробирки. К одной части прибавляют раствор щелочи, к другой – 30 % раствор ацетата аммония. Осадок растворяется в обоих случаях.

#### 4.3. Реакция с хромат- и дихромат-ионами.

Хромат- ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) и дихромат- ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) ионы в уксуснокислой среде образуют с катионами свинца желтый кристаллический осадок хромата свинца (II):



не растворимый в уксусной и хлороводородной кислотах и растворимый в щелочах и азотной кислоте.

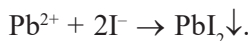
Обнаружению ионов  $\text{Pb}^{2+}$  мешают катионы, образующие не-растворимые хроматы.

Предел обнаружения 20 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, 3–4 капли раствора хромата или дихромата калия. В присутствии ионов свинца (II) выпадает желтый осадок.

#### 4.4. Реакция с йодид-ионами.

Катионы свинца (II) с йодид-ионами образуют желтый осадок йодида свинца:



Осадок растворяется при нагревании в воде, в растворе уксусной кислоты. При охлаждении раствора йодид свинца выпадает в виде красивых золотистых кристаллов (реакция «золотого дождя»).

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–5 капель исследуемого раствора, прибавляют 3 капли раствора йодида. В присутствии ионов свинца (II) выпадает желтый осадок. К смеси прибавляют несколько капель воды и уксусной кислоты и нагревают до растворения осадка. При охлаждении пробирки (погружение в холодную воду) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые кристаллы йодида свинца.

## 2. Дробный анализ смеси катионов

Прежде чем приступить к анализу смеси неизвестного состава, необходимо провести некоторые предварительные испытания: отметить цвет, запах, определить значение pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги. Результаты наблюдений записать в лабораторный журнал. После обязательных предварительных испытаний проводят ряд качественных реакций методом дробного анализа.

Дробный анализ – метод анализа, основанный на применении аналитических реакций, которыми можно обнаружить индиви-

дуальные ионы в любой последовательности, не прибегая к определенной схеме систематического анализа.

Любое дробное определение проводят по одной и той же схеме: сначала устраняют мешающие ионы, затем обнаруживают искомым ион какой-либо характерной реакцией. Устранение мешающих ионов может быть осуществлено с помощью самых разнообразных реакций: осаждения, комплексообразования и т. д. Например, при открытии ионов  $\text{Co}^{2+}$  в сложной смеси ионов действием тиоцианат-ионов мешающее влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$  устраняют добавлением фторида натрия, связывающего ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в прочный бесцветный комплекс  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

Дробный анализ можно проводить с помощью избирательных реакций, т. е. характерных реакций на определенные ионы. Такова, например, реакция открытия ионов аммония в сложной смеси других ионов действием сильного основания при нагревании, сопровождающаяся выделением газа со специфическим запахом ( $\text{NH}_3$ ).

Кроме ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Co}^{2+}$  дробным анализом можно обнаружить такие ионы, как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

При дробном анализе смеси катионов все этапы работы следует фиксировать в лабораторном журнале. Форма записи приведена в табл. 4.

### 3. Качественные реакции важнейших анионов

При изучении реакций обнаружения ионов все этапы работы следует фиксировать в лабораторном журнале. Форма записи приведена в табл. 3.

#### 1) Качественные реакции анионов 1-й аналитической группы

##### *Реакции иона $\text{SO}_4^{2-}$*

Сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$  является анионом серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Почти все сульфаты растворяются в воде. Не растворимы сульфаты щелочноземельных металлов и свинца, и довольно трудно раство-

## Анализ смеси неизвестного состава

## Контрольная задача 5

Внешний вид: прозрачный, бесцветный раствор,  $pH = 7$ . Следовательно, в растворе отсутствуют катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

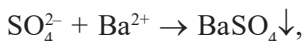
№ п/п	Исследуемая система	Реактив, условия	Наблюдения	Заключение	Возможный состав	
					Осадок	Раствор
1	Раствор	NaOH, нагревание	Запах аммиака	Присутствует ион $NH_4^+$		
2	Раствор	HCl	Выделение газа без цвета и запаха	Возможно присутствие иона $CO_3^{2-}$		
3	Раствор	Дифениламин	Синее окрашивание отсутствует	Ион $NO_3^-$ отсутствует		
4	Раствор	$(NH_4)_2HPO_4$	Выпадение осадка	Присутствуют катионы II и III аналитических групп	$Me_3(PO_4)_2$ ( $Me = Ba, Sr, Ca, Zn, Cd$ ); $MeNH_4PO_4$ ( $Me = Mn, Mg$ ); $MePO_4$ ( $Me = Al, Cr, Bi$ )	

№ п/п	Исследуемая система	Реактив, условия	Наблюдения	Закключение	Возможный состав	
					Осадок	Раствор
5	Осадок 4	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Осадок частично растворился	Присутствуют катионы II и III аналитических групп	$\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ (Me = Ba, Sr, Ca); $\text{MeNH}_4\text{PO}_4$ (Me = Mn, Mg); $\text{MePO}_4$ (Me = Al, Cr, Bi)	$[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (Me = Zn, Cd)
6	Осадок 5	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Осадок полностью растворился	Присутствуют катионы только IIA аналитической группы		$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$
7	Раствор 6	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$	Выпадение желтого осадка	Присутствует ион $\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$
8	Раствор 7	$\text{HNO}_3 + \text{NaBiO}_3$	Малиновое окрашивание отсутствует	Ион $\text{Mn}^{2+}$ отсутствует		$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$
9	Раствор 5	$\text{HCl}$ , $\text{Na}_2\text{S}$	Выпадение белого осадка	Присутствует ион $\text{Zn}^{2+}$ , ион $\text{Cd}^{2+}$ отсутствует	$\text{ZnS}$	

руется сульфат серебра. Анион  $\text{SO}_4^{2-}$  бесцветен, поэтому окраска растворов сульфатов определяется окраской катиона, входящего в состав соли.

### 1.1. Реакция с катионом бария.

Сульфат-ионы при взаимодействии с растворимыми солями бария образуют белый мелкокристаллический осадок сульфата бария:



не растворимый в минеральных кислотах (за исключением концентрированной серной кислоты). Этим сульфат бария отличается от солей бария всех других анионов, что и используют при обнаружении  $\text{SO}_4^{2-}$ . Затруднение возникает только при обнаружении сульфат-ионов в присутствии ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  из-за выпадения осадка элементарной серы, которую можно ошибочно принять за осадок  $\text{BaSO}_4$ . Для устранения влияния этих анионов перед обнаружением ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  к раствору прибавляют хлороводородную кислоту и его кипятят. Выпавший осадок серы отфильтровывают. В фильтрате обнаруживают  $\text{SO}_4^{2-}$  действием хлорида бария.

Предел обнаружения 10 мкг.

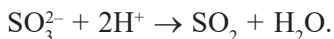
*Выполнение реакции.* В пробирку помещают 3–4 капли анализируемого раствора, прибавляют равный объем концентрированной хлороводородной кислоты и 2–3 капли раствора  $\text{BaCl}_2$ . В присутствии сульфат-ионов выпадает белый кристаллический осадок.

### *Реакции иона $\text{SO}_3^{2-}$*

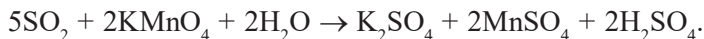
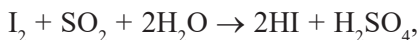
Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  является анионом сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , которая является непрочной и разлагается на  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Из сульфитов растворимы лишь соли щелочных металлов и аммония. Не растворимые в воде сульфиты хорошо растворяются в минеральных кислотах. Окраска солей, образованных сульфит-ионом, зависит от окраски катионов, сам анион  $\text{SO}_3^{2-}$  бесцветен.

### 1.2. Реакция с минеральными кислотами.

Все сульфиты разлагаются минеральными кислотами с выделением газообразного оксида серы (IV):



Выделяющийся оксид серы (IV) обнаруживают по характерному запаху, а также по обесцвечиванию водного раствора йода или перманганата калия:



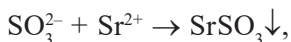
Кроме сульфитов при подкислении выделяют  $\text{SO}_2$  и тиосульфаты. Сульфиды при действии кислот выделяют  $\text{H}_2\text{S}$ , тоже обесцвечивающий растворы йода и перманганата калия. Таким образом, в присутствии ионов  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$  данная реакция неприменима.

Предел обнаружения 20 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5–6 капель анализируемого раствора, столько же капель раствора хлороводородной или серной кислоты, каплю крахмала и по каплям раствор йода. Исчезновение синей окраски крахмала и обесцвечивание раствора – признак присутствия ионов  $\text{SO}_3^{2-}$ .

### 1.3. Реакция с катионом стронция.

Соли стронция образуют с растворами сульфитов белый осадок  $\text{SrSO}_3$  (отличие от тиосульфат-иона, который с ионом стронция осадка не дает):



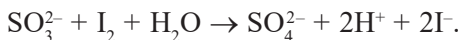
также растворимый в кислотах.

Предел обнаружения 15 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 5–6 капель анализируемого раствора и равный объем соли стронция. В присутствии сульфит-ионов выпадает белый осадок.

### 1.4. Реакция с бромной и йодной водой.

Сульфит-ион в нейтральных или слабокислых растворах обесцвечивает бромную и йодную воду, окисляясь до сульфат-ионов. При этом желтый раствор йода обесцвечивается вследствие восстановления йода до йодид-ионов:



Предел обнаружения 5 мкг.



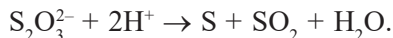
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 4–5 капель дистиллированной воды и 1–2 капли йодной воды. Затем добавляют по каплям анализируемый раствор. При этом раствор йодной воды обесцвечивается. Эту реакцию можно выполнить другим способом. Для этого в пробирку вносят 5–6 капель раствора сульфита и по каплям раствор бромной или йодной воды.

### *Реакции иона $S_2O_3^{2-}$*

Тиосульфат-ион  $S_2O_3^{2-}$  является анионом неустойчивой тиосерной (или серноватистой) кислоты  $H_2S_2O_3$ , которая разлагается с образованием  $SO_2$  и S. Из тиосульфатов хорошо растворимы в воде соли щелочных металлов, а также стронция, цинка, кадмия, никеля, кобальта (II), марганца (II) и железа (II). В водных растворах ион  $S_2O_3^{2-}$  бесцветен.

#### 1.5. Реакция с минеральными кислотами.

Разбавленные минеральные кислоты разлагают тиосульфаты с выделением элементарной серы и оксида серы (IV):



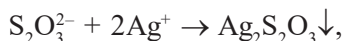
Образующаяся при реакции сера вызывает помутнение раствора. Так как сульфиты в аналогичных условиях выделяют  $SO_2$ , но сера не образуется, реакция позволяет обнаруживать  $S_2O_3^{2-}$  в присутствии  $SO_3^{2-}$ .

Предел обнаружения 10 мкг.

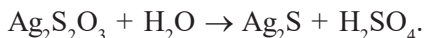
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли анализируемого раствора и столько же раствора хлороводородной кислоты. В присутствии тиосульфат-иона наблюдается образование коллоидной серы.

#### 1.6. Реакция с нитратом серебра.

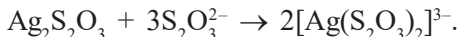
Тиосульфат-ион с катионами серебра образует белый осадок тиосульфата серебра:



быстро разлагающийся до черного сульфида серебра  $Ag_2S$ :



При избытке тиосульфат-ионов осадок тиосульфата серебра растворяется с образованием комплексных дитиосульфатоаргентат-ионов:



Поэтому для получения осадка  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$  необходимо прибавлять к раствору, содержащему тиосульфат-ионы, избыток  $\text{AgNO}_3$  или к раствору  $\text{AgNO}_3$  по каплям раствор тиосульфата.

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли раствора нитрата серебра и по каплям исследуемый раствор. В присутствии тиосульфат-иона выпадает осадок, постепенно меняющий окраску на буро-черную.

1.7. Реакция с йодной водой.

Раствор йода при добавлении к раствору тиосульфата обесцвечивается, при этом  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ион окисляется до тетрагидрат-иона  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , а йод восстанавливается до йодид-иона:



Эта реакция имеет большое значение в количественном титриметрическом анализе.

Предел обнаружения 5 мкг.

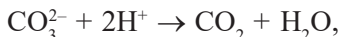
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли разбавленного раствора йода, имеющего желтую окраску, и прибавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора йода.

### *Реакция иона $\text{CO}_3^{2-}$*

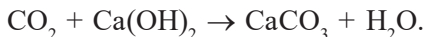
Карбонат-ион  $\text{CO}_3^{2-}$  является анионом угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , которая полностью разлагается на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при получении из солей. Карбонаты аммония, натрия, калия, рубидия и цезия растворимы в воде. Карбонаты других металлов малорастворимы в воде. Карбонат-ионы в водных растворах бесцветны.

1.8. Реакция с кислотами.

Разбавленные кислоты, в том числе и уксусная, при взаимодействии с карбонатами разлагают их. При этом выделяется углекислый газ:



который можно обнаружить по помутнению известковой или баритовой воды:



Присутствие ионов  $\text{SO}_3^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  мешает обнаружению карбонат-ионов, так как  $\text{SO}_2$ , выделяющийся при действии кислот на сульфиты и тиосульфаты, при поглощении раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  также вызывает помутнение известковой воды. Поэтому, обнаружив данные анионы, необходимо их окислить. Для этого перед прибавлением кислоты к раствору прибавляют избыток раствора пероксида водорода.

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* Реакция выполняется в двухходовой пробирке (рис. 1). В одно колено вносят 1–2 см<sup>3</sup> известковой (или баритовой) воды, в другое – 2–3 см<sup>3</sup> исследуемого раствора (или твердого вещества) и 3–4 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты, и пробирку закрывают пробкой. При наличии карбонат-ионов наблюдается выделение газа и помутнение известковой воды.

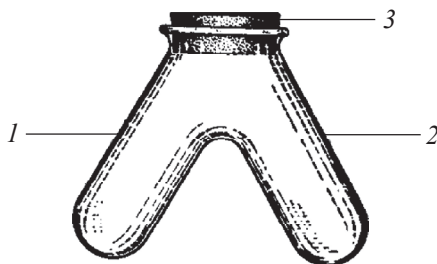


Рис. 1. Двухходовая пробирка для обнаружения газов:

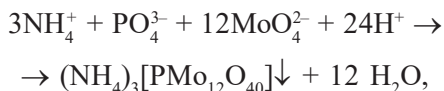
1 – колено для реагента; 2 – колено для исследуемого раствора; 3 – пробка

### *Реакции иона $\text{PO}_4^{3-}$*

Фосфат-ион  $\text{PO}_4^{3-}$  является анионом ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В воде растворяются все фосфаты щелочных металлов и дигидрофосфаты щелочноземельных металлов. Остальные соли не растворимы в воде, но растворяются в минеральных кислотах, а многие также в уксусной кислоте.

### 1.9. Реакция с молибденовой жидкостью.

Молибденовая жидкость (азотнокислый раствор молибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) из азотнокислых растворов фосфата при нагревании осаждает желтый осадок молибдофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$  (или  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ):



легко растворимый в щелочах и аммиаке и не растворимый в азотной кислоте.

Осадок молибдофосфата аммония растворяется в избытке фосфата, поэтому реагент необходимо добавлять в большом избытке. Присутствие в растворе восстановителей ( $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и т. д.) мешает обнаружению фосфат-ионов, так как они восстанавливают комплексный гетерополианион до молибденовой сини.

Предел обнаружения 0.5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли раствора фосфата, прибавляют 9–10 капель молибденовой жидкости. При нагревании раствора до  $\sim 40\text{--}50^\circ\text{C}$  он приобретает желтую окраску и из него выпадает желтый осадок.

### 1.10. Реакция с магниезиальной смесью.

Гидрофосфат-ион при взаимодействии с магниезиальной смесью (раствор хлорида магния, содержащий аммиак и хлорид аммония) образует белый мелкокристаллический осадок фосфата аммония – магния:



растворимый в кислотах и не растворимый в аммиаке.

Предел обнаружения 5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора, прибавляют столько же капель раствора магниезиальной смеси и перемешивают содержимое пробирки. В присутствии фосфат-ионов образуется белый кристаллический осадок.

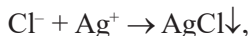
## 2) Качественные реакции анионов 2-й аналитической группы

### *Реакции иона $\text{Cl}^-$*

Хлорид-ион  $\text{Cl}^-$  является анионом хлороводородной кислоты  $\text{HCl}$ , относящейся к числу сильных минеральных кислот. Из хлоридов малорастворимы в воде  $\text{CuCl}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ , а также основные соли висмута, сурьмы и олова. Остальные хлориды растворимы в воде. В водных растворах хлорид-ион бесцветен.

#### 2.1. Реакция с солями серебра.

Растворимые соли серебра образуют с хлорид-ионами белый творожистый осадок:



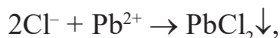
не растворимый в азотной кислоте и растворимый в растворах аммиака, тиосульфата натрия и т. д. Хлорид серебра растворим и в 10 % растворе карбоната аммония (отличие от бромида и йодида).

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора и прибавляют по каплям раствор нитрата серебра. В присутствии хлорид-ионов выпадает белый творожистый осадок.

#### 2.2. Реакция с солями свинца.

Растворимые соли свинца образуют с хлорид-ионами не растворимый в воде белый осадок:



растворимость которого увеличивается при нагревании и в присутствии избытка хлорид-ионов.

Предел обнаружения 25 мкг.

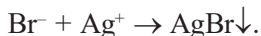
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и 3–4 капли раствора ацетата свинца. Раствор с осадком нагревают, перемешивая стеклянной палочкой, дают постоять несколько секунд. При медленном охлаждении раствора выделяют игольчатые кристаллы хлорида свинца.

### Реакции иона $\text{Br}^-$

Бромид-ион  $\text{Br}^-$  является анионом бромоводородной кислоты  $\text{HBr}$ , являющейся сильной кислотой, как и  $\text{HCl}$ . Малорастворимы в воде  $\text{CuBr}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ , т. е. соли, образованные теми же катионами, которые дают нерастворимые хлориды. В водных растворах бромид-ион бесцветен.

#### 2.3. Реакция с солями серебра.

Бромид-ионы образуют с катионами серебра творожистый осадок бромида серебра желтоватого цвета:



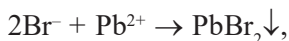
Осадок бромида серебра практически не растворим в воде, азотной кислоте, растворе карбоната аммония (отличие от  $\text{AgCl}$ ). Частично растворяется в концентрированном растворе аммиака, но намного меньше, чем хлорид серебра. Растворяется в растворе тиосульфата натрия с образованием тиосульфатного комплекса серебра  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

Предел обнаружения 5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора и прибавляют 4–5 капель раствора нитрата серебра. В присутствии бромид-ионов выпадает бледно-желтый осадок.

#### 2.4. Реакция с солями свинца.

Растворимые соли свинца из раствора солей бромоводородной кислоты осаждают белый осадок:



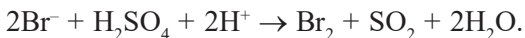
не растворимый в азотной кислоте, но растворимый в щелочах и ацетате аммония.

Предел обнаружения 20 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора и добавляют 3–4 капли раствора ацетата свинца. В присутствии бромид-ионов появляется белый кристаллический осадок  $\text{PbBr}_2$ .

2.5. Реакция с концентрированной серной кислотой. Реакцию проводят в вытяжном шкафу!

Концентрированная серная кислота при нагревании с бромидами выделяет бромоводород, который окисляется серной кислотой до свободного брома:



Раствор при этом окрашивается в светло-желтый цвет, при нагревании выделяются желто-бурые пары.

Предел обнаружения 5 мкг.

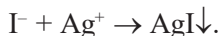
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора или небольшое количество сухой соли и прибавляют 5–6 капель концентрированной серной кислоты. В присутствии бромид-ионов появляются бурые пары брома.

### Реакции иона $\text{I}^-$

Йодид-ион  $\text{I}^-$  является анионом сильной йодоводородной кислоты HI. Из йодидов не растворимы в воде соли серебра, ртути (I), свинца, а также меди (I). В водных растворах йодид-ион бесцветен, обладает выраженными восстановительными свойствами.

#### 2.6. Реакция с солями серебра.

Йодид-ионы осаждаются катионами серебра из водных растворов в виде светло-желтого творожистого осадка йодида серебра:



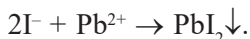
Осадок йодида серебра практически не растворим в воде, азотной кислоте и аммиаке (в отличие от  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ ). Растворяется в растворах тиосульфата натрия и при большом избытке в растворе йодид-ионов.

Предел обнаружения 1 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора, прибавляют 4–5 капель нитрата серебра. В присутствии йодид-ионов выпадает светло-желтый осадок.

#### 2.7. Реакция с солями свинца.

Йодид-ионы образуют с катионами свинца желтый осадок йодида свинца:



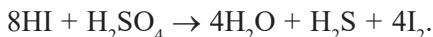
Осадок растворяется при нагревании в воде, растворе уксусной кислоты. При охлаждении раствора йодид свинца выпадает в виде красивых золотистых кристаллов (реакция «золотого дождя»).

Предел обнаружения 10 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–5 капель раствора соли свинца, прибавляют 3 капли раствора йодида. Выпадает желтый осадок йодида свинца. К смеси прибавляют несколько капель воды и уксусной кислоты и нагревают до растворения осадка. При охлаждении пробирки (погружение в холодную воду) выпадают красивые блестящие золотисто-желтые кристаллы йодида свинца.

#### 2.8. Реакция с концентрированной серной кислотой.

Концентрированная серная кислота действует на йодиды так же, как и на бромиды, но окисление образующейся йодоводородной кислоты до свободного йода идет легче, чем окисление бромоводородной кислоты. Серная кислота восстанавливается при этом до  $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ , например:



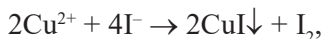
Образующийся йод выделяется в виде темно-серого осадка или окрашивает раствор в бурый цвет. При нагревании выделяют фиолетовые пары йода.

Предел обнаружения 0.1 мкг (в присутствии крахмала).

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли исследуемого раствора и прибавляют 4–5 капель концентрированной серной кислоты. В присутствии йодид-ионов раствор окрашивается в бурый цвет.

#### 2.9. Реакция с солями меди (II).

Соли меди (II) окисляют йодид-ион до элементарного йода, восстанавливаясь при этом до солей меди (I):



при этом выпадает осадок  $\text{CuI}$  цвета слоновой кости.

Предел обнаружения 0.1 мкг (в присутствии крахмала).

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–4 капли исследуемого раствора и прибавляют такое же количество соли меди (II). В присутствии йодид-ионов выпадает осадок йодида меди (I) и выделяется свободный йод.



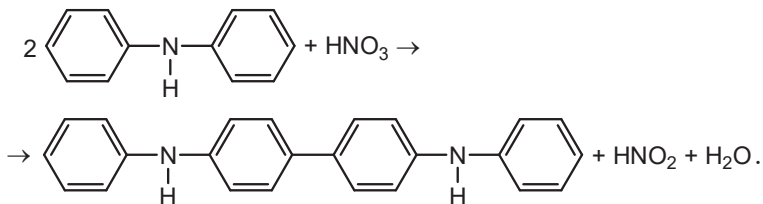
### 3) Качественные реакции анионов 3-й аналитической группы

#### Реакции иона $\text{NO}_3^-$

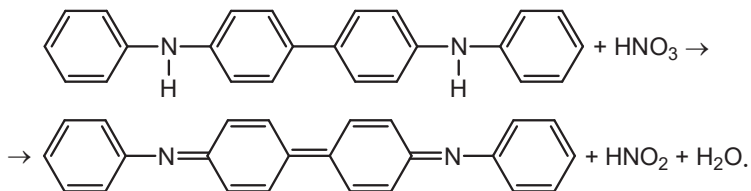
Нитрат-ион  $\text{NO}_3^-$  является анионом азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , принадлежащей к числу самых сильных минеральных кислот. Все нитраты, за исключением основных солей висмута и ртути, а также солей некоторых органических оснований, растворимы в воде. Анион азотной кислоты бесцветен. Азотная кислота и ее соли в кислой среде – сильные окислители.

##### 3.1. Реакция с дифениламино.

Дифениламин с нитрат-ионами дает интенсивное синее окрашивание. Полагают, что превращение дифениламина под действием окислителей в кислой среде осуществляется следующим образом. Вначале происходит необратимое окисление дифениламина в дифенилбензидин:



Затем происходит обратимое окисление молекулы бензидина присутствующим окислителем до окрашенного в синий цвет дифенилдифенохиондиамин:



В результате раствор окрашивается в синий цвет. Образовавшийся синий продукт окисления дифениламина далее необратимо разрушается до продуктов реакции бурого, а затем желтого цвета.

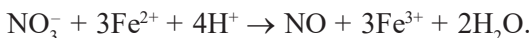
Эта реакция весьма чувствительна, но не специфична, так как такое же окрашивание дают и другие окислители, например, нитриты, хроматы и перманганаты. Поэтому данной реакцией нельзя обнаруживать нитраты в присутствии нитритов.

Предел обнаружения 0.5 мкг.

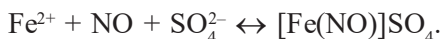
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–4 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте и каплю анализируемого раствора. В присутствии нитрат-ионов появляется синее окрашивание, которое через некоторое время изменяется.

3.2. Реакция с сульфатом железа (II) и концентрированной серной кислотой.

Сульфат железа (II) в сернокислом растворе восстанавливает нитрат-ионы до оксида азота (II):



Избыток ионов  $\text{Fe}^{2+}$  соединяется с NO, образуя нестойкие ионы  $[\text{FeNO}]^{2+}$  темно-коричневого цвета:



Реакцию с образованием того же соединения дает и нитрит-ион, поэтому нельзя открыть нитрат-ион в присутствии нитрит-иона. Мешают и такие ионы, как  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Предел обнаружения 2.5 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 4–6 капель раствора нитрата, 6–8 капель насыщенного раствора  $\text{FeSO}_4$  или несколько кристаллов  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и осторожно по стенке пробирки приливают по каплям концентрированную серную кислоту. При соприкосновении раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с раствором в пробирке появляется бурое (или буро-коричневое) окрашивание жидкости.

### Реакции иона $\text{NO}_2^-$

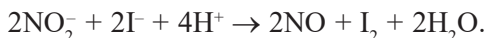
Нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  является анионом слабой азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$ , которая в водных растворах при обычных температурах неустойчива и разлагается. Нитриты значительно устойчивее, чем

сама кислота. Все они хорошо растворимы в воде, кроме нитрита серебра, который легко растворяется при нагревании. Малорастворимы некоторые комплексные соли, содержащие  $\text{NO}_2^-$ -ион, например,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и др., что используют в качественном анализе для обнаружения катионов. Анион азотистой кислоты бесцветен.

Все описанные выше реакции обнаружения нитрат-иона характерны и для нитрит-иона. Отличить ион  $\text{NO}_2^-$  от иона  $\text{NO}_3^-$  можно при помощи реакций, приведенных ниже.

### 3.3. Реакция с йодид-ионами.

Йодид калия (натрия) в слабокислых растворах окисляется  $\text{NO}_2^-$ -ионом до свободного йода:



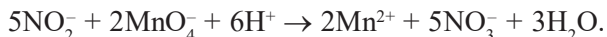
Реакция не является селективной, так как и другие окислители с высоким стандартным электродным потенциалом, например  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и т. д., аналогично действуют на йодид-ионы.

Предел обнаружения 0.1 мкг (в присутствии крахмала).

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 2–3 капли раствора йодида калия (или натрия), прибавляют 3–4 капли уксусной кислоты и 2–3 капли анализируемого раствора. В присутствии нитрит-ионов наблюдается пожелтение раствора. Смесь окрашивается в синий цвет при добавлении к раствору крахмала.

### 3.4. Реакция с перманганатом калия.

Перманганат калия в слабокислых растворах окисляет нитрит-ион до нитрат-иона, при этом раствор перманганата калия обесцвечивается:



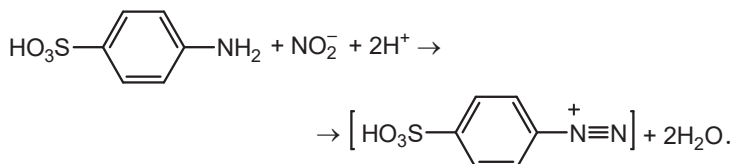
Перманганат калия обесцвечивается и другими восстановителями, имеющими низкий стандартный электродный потенциал, например,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и др. В щелочной среде перманганат нитрит-ионами не восстанавливается.

Предел обнаружения 5 мкг.

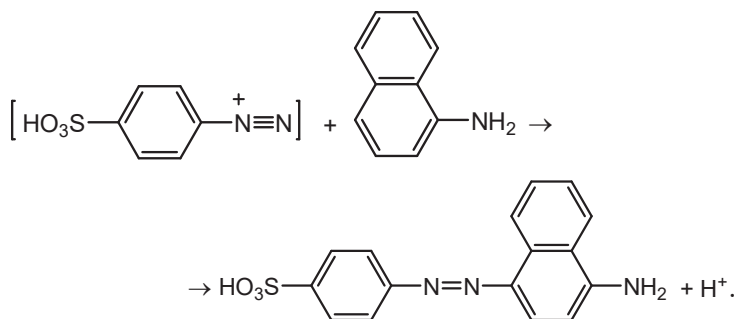
*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 1–2 капли разбавленного раствора перманганата, прибавляют 1–2 капли разбавленной серной кислоты и 3–4 капли исследуемого раствора. В присутствии нитрит-ионов раствор перманганата калия обесцвечивается.

### 3.5. Реакция с реактивом Грисса.

Нитрит-ион при реакции с реактивом Грисса (смесью сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина) в нейтральных или уксуснокислых растворах образует азокраситель красного цвета. Образующаяся в кислой среде в присутствии нитрит-ионов азотистая кислота реагирует с сульфаниловой кислотой, образуя соль диазония:



Соль диазония далее вступает в реакцию азосочетания с 1-нафтиламином, образуя продукт – азокраситель красного цвета:



Данная реакция является одной из наиболее чувствительных на нитрит-ион.

Предел обнаружения 0.01 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят каплю исследуемого раствора, 2–4 капли раствора уксусной кислоты и разбавляют 5–6 каплями воды. К полученному раствору добавляют реактив

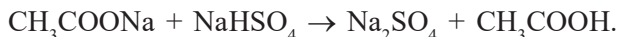
Грисса. Через несколько секунд раствор окрашивается в красный цвет. При большом содержании нитрита образующееся соединение быстро разрушается или даже не образуется совсем, поэтому для опыта надо брать разбавленный раствор нитрита.

### *Реакции иона $\text{CH}_3\text{COO}^-$*

Ацетат-ион  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  является анионом слабой уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Ацетаты аммония, щелочных и большинства других металлов хорошо растворимы в воде. Ацетаты серебра и ртути (I) менее растворимы в воде. В водных растворах ацетат-ион бесцветен.

#### *3.6. Реакция с гидросульфатом калия (или натрия).*

Кристаллический  $\text{KHSO}_4$  (или  $\text{NaHSO}_4$ ) при растирании с сухим веществом, содержащим ацетат, выделяет свободную уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху:

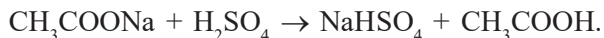


Предел обнаружения 1 мкг.

*Выполнение реакции.* В ступку помещают твердое исследуемое вещество, добавляют гидросульфат натрия или калия и тщательно растирают. В присутствии ацетат-ионов появляется запах уксусной кислоты.

#### *3.7. Реакция с разбавленной серной кислотой.*

Разбавленная серная кислота при взаимодействии с ацетатами выделяет свободную уксусную кислоту, которую можно обнаружить по специфическому запаху:



Предел обнаружения 15 мкг.

*Выполнение реакции.* В пробирку вносят 3–5 капель исследуемого раствора и прибавляют 1 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты (1 : 1), осторожно нагревают и выделяющиеся пары испытывают на запах.

## 4. Анализ смеси сухих солей

При анализе смеси неизвестного состава сначала проводят предварительные испытания, а затем на основании полученных результатов составляют план систематического анализа и приступают к его выполнению.

### *Проведение предварительных испытаний*

#### 1. Визуальный анализ.

Обращают внимание на окраску исследуемого образца. По цвету кристаллов, присутствующих в анализируемой смеси сухих солей, делают предварительные выводы о возможном присутствии или отсутствии окрашенных катионов. Так, кристаллы синего цвета указывают на возможное присутствие солей меди (II), розовые – кобальта (II) и марганца (II), желтые – железа (III), зеленые – никеля (II) и т. д. Бесцветные или белые кристаллы свидетельствуют об отсутствии солей окрашенных катионов.

Анализируемый образец делят на три части: одна предназначена для обнаружения катионов, другая – для обнаружения анионов, а третья расходуется на предварительные испытания.

#### 2. Проверка отношения образца к действию кислот.

При действии разбавленной серной кислоты можно по характерным признакам обнаружить анионы и катионы (табл. 5).

Т а б л и ц а 5

### **Ионы, обнаруживаемые при действии серной кислоты**

Наблюдения	Выделяющийся газ	Ионы
Выделяется бесцветный газ, без запаха, вызывает помутнение известковой или баритовой воды	$\text{CO}_2$	$\text{CO}_3^{2-}$
Выделяется газ с запахом горячей серы, вызывает помутнение известковой или баритовой воды и обесцвечивает растворы перманганата калия и йода	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3^{2-}$

Наблюдения	Выделяющийся газ	Ионы
Выделяется газ с запахом тухлых яиц	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{S}^{2-}$
Образуется бурый газ с резким запахом	$\text{NO}_2$	$\text{NO}_2^-$
Ощущается острый запах уксуса	Пары $\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
Образуется белый осадок	—	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

Если на анализируемое вещество подействовать концентрированной серной кислотой (осторожно: разбрызгивание!), помимо перечисленных газов могут дополнительно выделяться:  $\text{HCl}$  и  $\text{Cl}_2$  (газы с характерным резким запахом) – при анализе хлоридов;  $\text{HBr}$  и  $\text{Br}_2$  (желто-бурый газ) – при анализе бромидов;  $\text{I}_2$  (коричневые пары) – при анализе йодидов.

### 3. Растворение анализируемой смеси.

Испытание на растворимость и подбор растворителя проводят с небольшими порциями вещества, при этом начинают с обработки нескольких крупинок анализируемой смеси дистиллированной водой. Значительная часть солей растворяется в воде. Полезно исследовать растворимость вещества в нескольких кислотах ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), так как это дает возможность сделать некоторые предварительные выводы о составе анализируемого вещества или смеси веществ. Так, если вещество растворилось в хлороводородной кислоте, то в растворе не могут присутствовать катионы 5-й аналитической группы; сернокислый раствор не будет содержать катионов 2А аналитической группы и  $\text{Pb}^{2+}$ . Устойчивыми к действию перечисленных растворителей могут быть сульфаты бария и кальция, галогениды серебра, некоторые оксиды.

Для проведения дальнейших исследований в пробирку помещают ~25 мг сухого вещества и добавляют подходящий растворитель. Обращают внимание на цвет полученного раствора. Растворяя смесь в кислоте, следят за выделением газа.

4. Определение значения pH раствора (если дан раствор или смесь растворов в воде).

Реакцию раствора определяют с помощью универсальной индикаторной бумаги. Таким образом устанавливают, ионы каких (слабых или сильных) кислот и оснований присутствуют в полученном водном растворе.

Кислая среда ( $\text{pH} < 7$ ) указывает, что вещество может являться солью сильной кислоты и слабого основания ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и т. п.). В кислом растворе при низких значениях pH не могут содержаться соли слабых кислот: угольной, тиосерной, сернистой, сероводородной, уксусной, фосфорной и т. д.

Щелочную реакцию раствора ( $\text{pH} > 7$ ) могут обусловить соли слабых кислот и сильных оснований ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и др.). В щелочной среде отсутствуют соли слабых оснований и сильных кислот.

Нейтральную реакцию ( $\text{pH} \approx 7$ ) имеют растворы солей сильных оснований и сильных кислот ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и др.) или же некоторых солей слабых оснований и слабых кислот ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ).

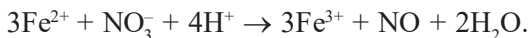
#### *Дробное обнаружение ионов*

При помощи соответствующих реакций устанавливают наличие в испытуемом растворе ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  (после удаления  $\text{NH}_4^+$ ),  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и  $\text{NO}_3^-$  (после удаления  $\text{NO}_2^-$ ).

#### *Проведение систематического анализа*

Систематический анализ – это определенная последовательность разделения и обнаружения ионов. Смесь с помощью групповых реагентов делят на аналитические группы, затем в пределах каждой группы открывают данный ион, предварительно обнаружив и удалив мешающие ионы.

Перед тем как приступить к выполнению систематического анализа, необходимо провести окисление  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  с помощью разбавленной азотной кислоты:



Если дробным анализом ионы  $\text{Fe}^{2+}$  не были обнаружены, то эту операцию опускают.



## 1. Обнаружение катионов.

Вначале из отдельных проб раствора определяют аналитическую группу, к которой относятся катионы. С этой целью к пробам в определенной последовательности прибавляют групповые реактивы. Последовательность операций разделения смеси катионов на аналитические группы при систематическом ведении анализа представлена на рис. 2.

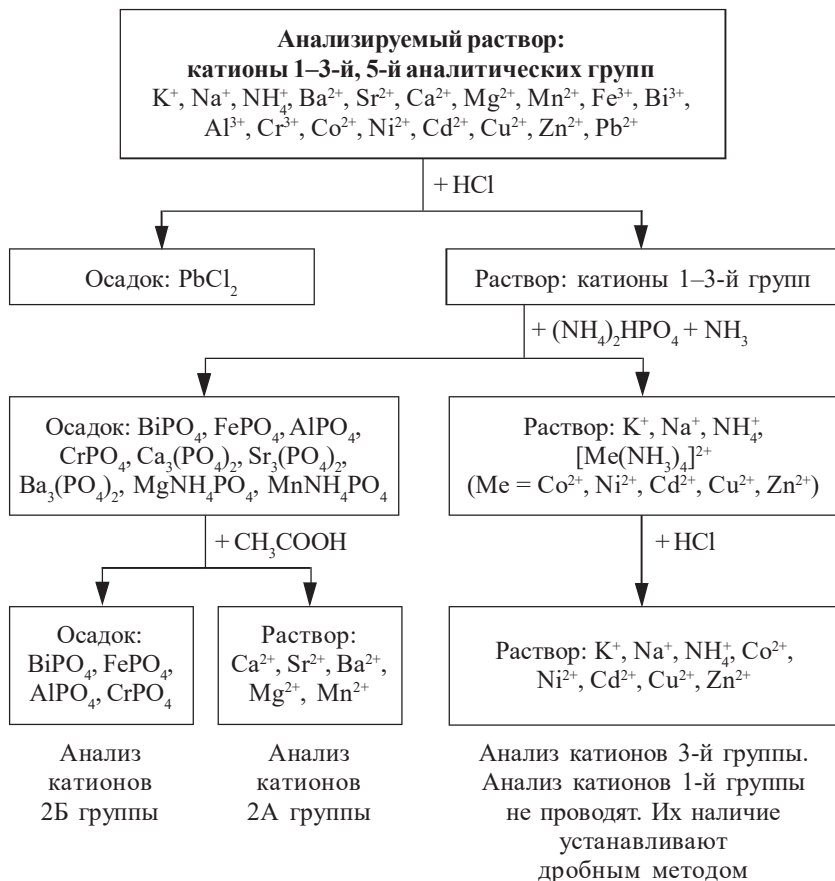


Рис. 2. Схема анализа смеси катионов  
1–3-й, 5-й аналитических групп по аммиачно-фосфатному методу

Затем катионы каждой аналитической группы отделяют друг от друга (рис. 3–5) и проводят качественные реакции.

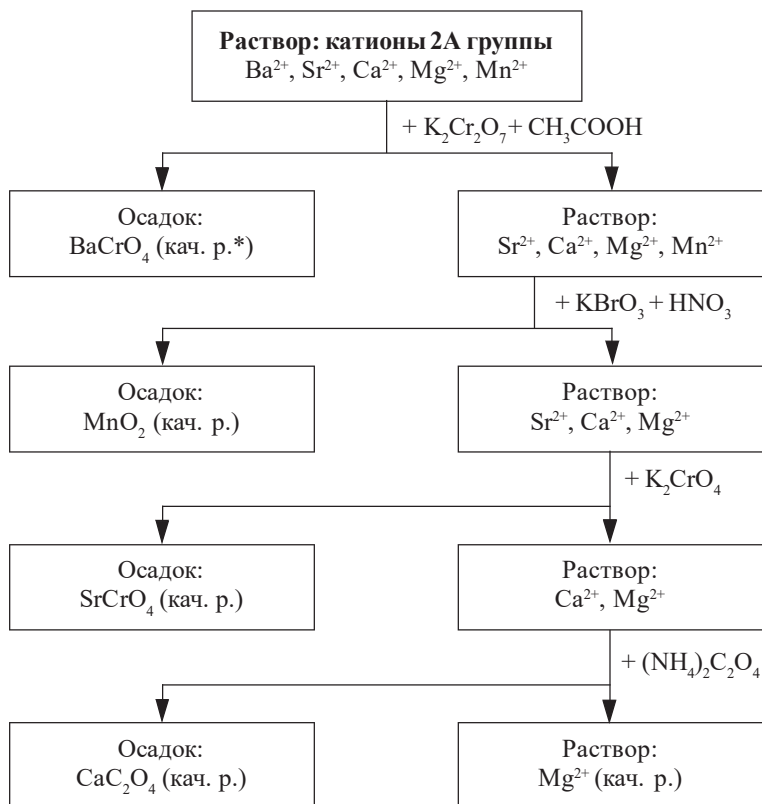


Рис. 3. Анализ катионов 2А группы

\* Качественная реакция.

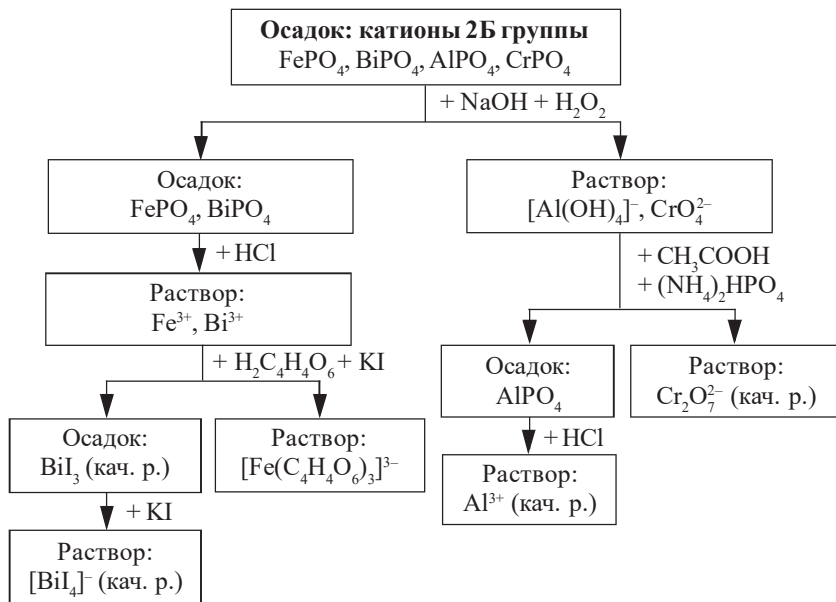


Рис. 4. Анализ катионов 2Б группы

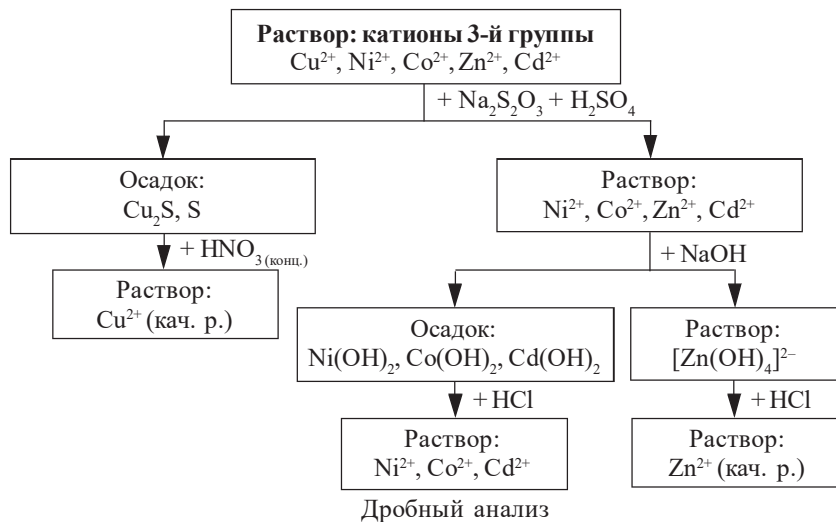


Рис. 5. Анализ катионов 3-й аналитической группы

## 2. Обнаружение анионов.

С помощью групповых реактивов в водном растворе устанавливают принадлежность аниона к определенной аналитической группе.

Определив группу, к которой принадлежит анион, выполняют характерные реакции всех предполагаемых анионов, начиная с тех, обнаружению которых другие анионы не мешают, причем  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -ионы обнаруживают непосредственно в сухой смеси.

Выполнив анализ, делают вывод об ионном составе смеси.

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Методами количественного химического анализа устанавливают концентрации или количества составных веществ, а также в каких количественных соотношениях они находятся в исследуемом объекте.

Количественному анализу обычно предшествует выяснение качественного состава образца, так как важно не только подтвердить наличие в образце того или иного компонента, но и выяснить, какие другие вещества сопутствуют определяемому соединению.

Методы количественного определения принято разделять на химические, физико-химические, физические и биологические. Приведенная классификация достаточно условна, поскольку четкого разграничения между названными методами провести нельзя.

Химические или, как их еще называют, классические методы анализа базируются на химических реакциях. В химических методах количественного анализа проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта (гравиметрия), либо затраченный объем реагента (титриметрия), что дает возможность судить о количестве определяемого вещества.

Физико-химические методы анализа стали применять позднее, когда была установлена и изучена связь между физическими свойствами веществ и их составом. Это позволило разработать группу методов, основанных на измерении физических свойств определяемого вещества после проведения химической реакции. Оптические методы анализа – это одна из групп физико-химических методов, основанных на способности вещества поглощать или пропускать свет определенной длины волны (фотометрические, люминесцентные методы анализа). Другая группа физико-химических методов анализа – электрохимические методы – основана на измерении электрических параметров: силы тока, разности потенциалов и т. д. К ним относят потенциометрические, полярографические, амперометрические, кулонометрические, кондуктометрические методы анализа.

Физические методы анализа – наиболее современные и быстро прогрессирующие. С их помощью непосредственно измеряют какие-либо физические параметры системы, связанные с количеством определяемого компонента, без предварительного проведения химической реакции.

В физико-химических и физических методах анализа применяют приборы, регистрирующие физические свойства веществ или изменение этих свойств, поэтому их объединяют иногда под общим названием «инструментальные методы анализа».

Биологические методы анализа основаны на том, что для жизнедеятельности живых существ необходима среда строго определенного химического состава. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма и количества введенного в среду или исключенного из среды компонента служит для его обнаружения и определения.

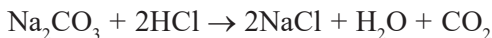
## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

*Титриметрический метод* – один из основных видов количественного химического анализа, основанный на измерении точного объема раствора реагента, расходуемого на взаимодействие с раствором определяемого вещества. При анализе раствор реагента (*титрант*) добавляют к анализируемому раствору малыми измеряемыми порциями. Эту операцию называют *титрованием*.

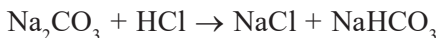
Одна из наиболее существенных особенностей титриметрического анализа заключается в том, что при титровании используют не избыток реагента, а количество его, точно отвечающее уравнению реакции, т. е. химически эквивалентное количеству определяемого вещества. *Эквивалент* – это условная частица, которая может присоединять или отдавать один ион водорода в кислотно-основных реакциях или может быть эквивалентной одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. *Фактор эквивалентности* ( $f_{\text{экв}}$ ) – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основ-

ной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Например, для кислотно-основной реакции



$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$ , а для реакции

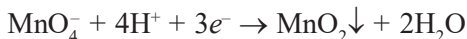


$f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$ .

В полуреакции



$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5$ , а в полуреакции



$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3$ .

В титриметрии применяют растворы реагентов с точно известной концентрацией. Эти растворы называются стандартными (или титрованными). Различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичные стандартные растворы получают растворением точной навески реагента и разбавлением раствора до определенного объема в мерной колбе, т. е. получают раствор с точно известной концентрацией. Для приготовления таких растворов могут быть использованы только стандартные вещества, удовлетворяющие ряду требований:

- 1) они должны быть химически чистыми;
- 2) их состав должен строго соответствовать химической формуле;
- 3) вещества должны быть устойчивыми при хранении как в твердом виде, так и в растворе;
- 4) желательна большая величина молярной массы эквивалента.

*Молярной массой эквивалента* вещества называют массу одного моля эквивалента этого вещества, которая равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{экв}} = M \cdot f_{\text{экв}}.$$

Немногие вещества удовлетворяют или почти удовлетворяют этим требованиям, и поэтому число веществ, пригодных в качестве первичных стандартов, ограничено.

Вторичные стандартные растворы получают растворением многих веществ, применяемых в титриметрическом анализе. При приготовлении этих растворов нет необходимости брать точную навеску вещества, так как при всей тщательности взятия навески нельзя приготовить раствор с известной концентрацией. Например, щелочи всегда содержат неопределенное количество воды и карбоната, и как бы точно ни была взята навеска щелочи, получить раствор с известной концентрацией невозможно. Поэтому при приготовлении вторичных стандартов навеску вещества берут на технических весах, растворяют ее и разбавляют раствор до определенного объема. Точную концентрацию вторичных стандартных (рабочих) растворов устанавливают титрованием с помощью подходящего первичного стандартного раствора.

Процесс определения концентрации вторичного стандартного раствора титрованием по первичному стандартному раствору называется *стандартизацией* раствора.

Титрование как при установлении концентрации рабочих растворов (стандартизации), так и при выполнении анализов можно проводить двумя способами: методом пипетирования и отдельных навесок.

*Метод пипетирования* заключается в титровании вторичным стандартным раствором аликвотной части первичного стандарта, приготовленного путем растворения точной навески химически чистого вещества в мерной колбе. По результатам титрования находят концентрацию раствора вторичного стандарта.

*Метод отдельных навесок* состоит в титровании раствором вторичного стандарта раствора, полученного растворением точной навески вещества первичного стандарта в небольшом объеме дистиллированной воды (40–60 см<sup>3</sup>) в конической колбе для титрования. Расчет навески вещества первичного стандарта проводят с тем учетом, что на ее титрование должно быть затрачено 10–15 см<sup>3</sup> раствора вторичного стандарта. По результатам титрования также находят концентрацию раствора вторичного стандарта.



Метод отдельных навесок, при котором объем измеряют только один раз (бюреткой), дает меньшую систематическую составляющую погрешности результатов, чем метод пипетирования, при котором объем измеряют три раза (мерной колбой, пипеткой, бюреткой). Однако метод пипетирования требует меньшей затраты времени вследствие уменьшения количеств взвешиваний.

Нужно иметь в виду, что как при стандартизации растворов, так и при определении тех или иных веществ каждое титрование проводят не менее трех раз. Расхождения между результатами титрования по методу пипетирования должны быть не больше  $0.1 \text{ см}^3$ .

Часто для приготовления растворов титрантов используют стандарт-титры (фиксаналы) – запаянные стеклянные ампулы, содержащие точное количество стандартного вещества.

В титриметрии концентрации титранта и титруемого вещества обычно выражают в количествах эквивалентов вещества в  $1 \text{ дм}^3$  или, что то же самое, в  $1 \text{ л}$  раствора (*нормальная концентрация*).

Нормальная концентрация, обозначаемая через  $N$ , представляет собой отношение количества эквивалентов ( $m/M_{\text{экв}}$ ) растворенного вещества к объему раствора ( $V$ ,  $\text{дм}^3$ ):

$$N = \frac{n_{\text{экв}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{экв}} \cdot V}.$$

При использовании нормальной концентрации следует указывать (в скобках) фактор эквивалентности, так как эквиваленты для разных реакций данного вещества могут различаться. Например,  $0.1 \text{ н}$  ( $f_{\text{экв}} = 1/2$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Молярная концентрация ( $C$ ) – это отношение количества вещества ( $n$ , моль) к объему раствора ( $V$ ,  $\text{дм}^3$ ):

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}.$$

Иногда для обозначения концентрации используют *титр по исходному веществу* – количество граммов (или миллиграммов) стандартного вещества, содержащееся в  $1 \text{ см}^3$  раствора:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{N \cdot M_{\text{экв}}}{1000}.$$

При проведении однотипных титриметрических определений удобен *титр по определяемому веществу*. Титр вещества А по определяемому веществу Х – это масса определяемого вещества Х, с которой реагирует 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора вещества А:

$$T_{A/X} = \frac{m_X}{V_A} = \frac{N_A \cdot M_{\text{экв}(X)}}{1000}.$$

К реакциям, используемым в титриметрии, предъявляют ряд требований: они должны протекать с высокой скоростью и количественно вплоть до равновесия, характеризуемого соответствующей величиной константы равновесия реакции. Кроме того, при титровании не должны протекать побочные реакции, делающие правильное вычисление результатов невозможным. Также необходимо, чтобы в растворе не было веществ, затрудняющих протекание реакции или препятствующих фиксированию точки эквивалентности.

Необходимым условием для применения титриметрического метода анализа является возможность тем или иным способом фиксировать *точку эквивалентности* – момент титрования, когда добавленное количество титранта стехиометрически эквивалентно количеству определяемого вещества. В точке эквивалентности (ТЭ) выполняется закон эквивалентов:

$$n_{\text{экв}(X)} = n_{\text{экв}(R)}.$$

*Аликвотная часть* – это точно измеренный объем раствора, взятого для анализа с помощью пипетки.

Способы, при помощи которых устанавливается достижение точки эквивалентности при титровании, очень разнообразны. Экспериментально титрование заканчивают по резкому изменению какого-то физического свойства системы «определяемое вещество – титрант».

Момент, когда какое-либо физическое свойство системы меняется скачкообразно, называется *конечной точкой титрования* (к. т. т.) и в идеальном случае должен был бы совпадать с ТЭ. Однако обычно к. т. т. и ТЭ различаются на некоторую, хоть и малую, величину, от которой в значительной степени зависит погрешность титриметрического определения. Чем ближе к. т. т. к ТЭ, тем точнее анализ.

Методы титриметрического анализа по типу химической реакции классифицируют на методы кислотно-основного титрования (нейтрализации), методы окислительно-восстановительного титрования, методы комплексообразования и методы осаждения.

## **Аналитические весы и мерная посуда**

Каждый количественный химический анализ связан с точными измерениями массы или объема. Измерение массы выполняется с помощью аналитических весов. Для измерения объемов служит мерная посуда.

*Аналитические весы.* Одним из важнейших приборов в количественном анализе являются аналитические весы – прибор для определения массы вещества. Обычно они позволяют определять массу с точностью до 0.0001 г.

Весы устанавливают в специальной комнате (весовой) на столе для взвешиваний, чтобы исключить вибрацию. Для получения правильных результатов при взвешивании на аналитических весах необходимо соблюдать ряд обязательных правил взвешивания:

1. Нагрузка на чашки весов не должна превышать предельной, указанной для данной системы весов.

2. Перед началом взвешивания проверить состояние весов. Их нужно содержать в чистоте, случайно рассыпанное вещество удалить специальной кисточкой.

3. Взвешиваемые вещества должны находиться в чистой, сухой таре (бюксы, стаканчики, часовые стекла, весовые лодочки и т. п.). Вещества нельзя непосредственно помещать на чашу весов. Летучие и гигроскопичные вещества следует взвешивать в хорошо закрытых сосудах.

4. Предмет поместить в центр чашки весов. Температура взвешиваемого предмета и температура окружающего весы воздуха должна быть одинаковой (нельзя взвешивать теплые и холодные предметы!).

5. Дверцы весов во время взвешивания должны быть закрыты.

6. Все взвешивания при выполнении конкретной работы следует проводить на одних и тех же весах.

7. При неисправности весов следует обратиться к преподавателю или лаборанту.

Ниже приводится техника работы на электронных весах ALC-210d4, имеющих предельно допустимую нагрузку 210 г. Взвешивание на таких весах производится без применения гирь из разновеса.

Взвешивание на электронных весах ALC-210d4 проводят в следующей последовательности:

1. Подключают весы к осветительной сети с помощью штепсельной вилки.

2. Включают весы нажатием клавиши [ON/OFF]. При этом на дисплее должно высвечиваться «0.0000 г».

3. Тару для взвешивания помещают в центр чашки весов и закрывают дверцу. На дисплее высвечивается масса тары.

4. Тарируют весы нажатием клавиши [ZERO]. На дисплее высвечивается «0.0000 г».

5. Взвешиваемый предмет помещают в тару для взвешивания и закрывают дверцу. На дисплее высвечивается масса взвешиваемого предмета.

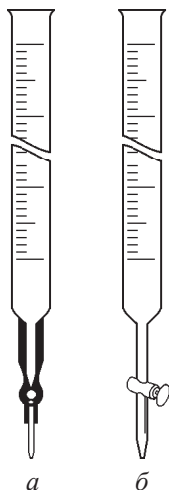


Рис. 6. Бюретки с капилляром (а);  
и со стеклянным краном (б)

*Мерная посуда.* Для измерения объемов растворов в количественном анализе используют мерную посуду: для точного измерения объема – бюретки, пипетки, мерные колбы; для приблизительного измерения объема – цилиндры, мензурки и градуированные пробирки.

*Бюретки* (рис. 6) служат для титрования, позволяют отмерять любые дробные объемы жидкости в пределах общего объема бюретки и калиброваны на выливание. Отсчет по бюреткам вместимостью 10.0–50.0 см<sup>3</sup> проводят с точностью до 0.05–0.10 см<sup>3</sup>.

В зависимости от назначения бюретки бывают разных размеров и разных конструкций. Обычные лабораторные бюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который соединен при помощи резиновой или силиконовой трубки с капилляром (рис. 6, а). В трубку вставлен стеклянный шарик. При оттягивании в сторону боковой части резиновой или силиконовой трубки в месте нахождения шарика между ними образуется узкий канал, через который вытекает жидкость из бюретки.

Поверхность жидкости в бюретке представляется вогнутой полосой (мениск). Для неокрашенных жидкостей отсчет проводят по нижнему краю мениска, для окрашенных – по верхнему краю мениска, в обоих случаях глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска (рис. 7).

Для титрования растворами веществ, которые разрушают резину (например, раствором йода), используют бюретки со стеклянными кранами (см. рис. 6, б).

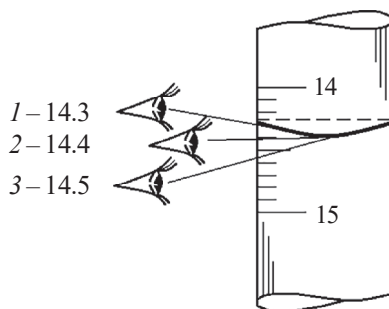


Рис. 7. Отсчеты по бюретке при различных положениях глаза:

1, 3 – неправильное положение;  
2 – правильное положение

### *Техника работы с бюреткой*

1. Перед работой бюретку тщательно моют моющими смесями и водой так, чтобы жидкость при выливании стекала по внутренним стенкам бюретки равномерно, не оставляя капель.

2. Непосредственно перед проведением титрования дважды ополаскивают бюретку небольшим количеством раствора, которым предполагается проводить титрование; этим раствором должна быть промыта вся внутренняя поверхность, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял своей концентрации за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки.

3. Подготовленную к работе бюретку заполняют раствором титранта через воронку, вставленную в верхнее отверстие, до уровня,

превышающего нулевую отметку на 2–3 см (рис. 8, *а*), и убирают воронку. Если воронку не удалить, то с нее во время титрования может стекать оставшийся в ней раствор и измерение объема окажется неточным.

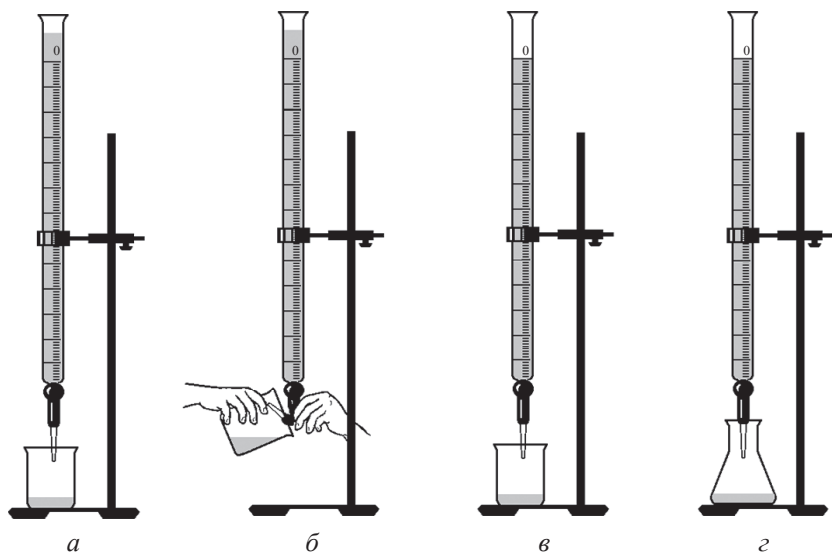


Рис. 8. Приемы работы с бюреткой

4. Удаляют пузырьки воздуха из нижней (суженной) трубки бюретки (капилляра). Для их удаления отгибают вверх капилляр и резко выпускают некоторое количество жидкости (см. рис. 8, *б*). После этого вновь наливают раствор в бюретку выше нулевой отметки.

5. Устанавливают исходный нулевой уровень раствора, выпуская жидкость из бюретки до тех пор, пока край ее нижнего мениска не коснется отметки  $0.0\text{ см}^3$  (см. рис. 8, *в*). При этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска (см. рис. 7).

6. Проводят титрование. Для этого опускают капилляр бюретки в коническую колбу с анализируемым раствором так, чтобы он был направлен в центр колбы и почти весь находился в горле колбы по высоте (см. рис. 8, *г*). Нажимая левой рукой на боковую часть резиновой или силиконовой трубки в месте нахождения шарика,

медленно выливают жидкость из бюретки (лучше всего по каплям), так как иначе она не успеет стечь со стенок, и измерение объема станет неточным. Перед каждым титрованием обязательно доводят уровень раствора в бюретке до нулевого положения, т. е. всегда пользуются одной и той же частью шкалы бюретки.

7. По окончании работы из бюретки выливают раствор титранта, дважды промывают и заполняют дистиллированной водой. Чтобы бюретки при хранении по возможности не загрязнялись, для защиты от пыли их закрывают стеклянными колпачками или чистыми пробирками.

*Пипетки* используют для измерения каких-либо определенных объемов исследуемого раствора. Пипетки Мора представляют собой узкие трубки с расширением в середине (рис. 9, а). В верхней, узкой части пипетки имеется кольцевая метка. Пипетки калиброваны на выливание: если заполнить пипетку до метки и вылить жидкость, то ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке, но при этом нужно соблюдать правила обращения с пипеткой.

Кроме пипеток Мора используют также измерительные (градуированные) пипетки (см. рис. 9 б, в), напоминающие по форме бюретки и имеющие такую же градуировку. Они позволяют измерять любые объемы жидкости в пределах измерительной шкалы.

#### *Техника работы с пипетками*

1. В соответствии с правилами подготовки посуды пипетки так же, как и бюретки, перед использованием тщательно моют для удаления жира и других загрязнений, затем многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

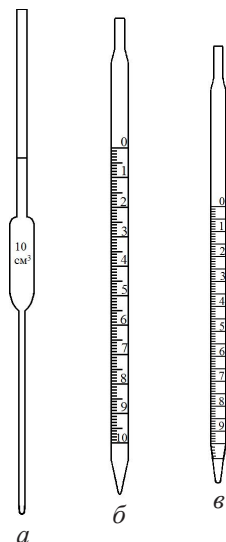


Рис. 9. Пипетка Мора (а), градуированные пипетки (б, в)

2. После этого для удаления капель воды дважды ополаскивают раствором, который предполагается отбирать пипеткой. Ополаскивая пипетку раствором, заполняют ее каждый раз примерно на  $1/3$  объема с помощью специального приспособления (пипетатора или груши), горизонтально вращая, смачивают раствором всю внутреннюю поверхность пипетки.

3. Заполняют пипетку раствором с помощью пипетатора или груши так, чтобы уровень жидкости в ней оказался приблизительно на 2–3 см выше метки (рис. 10, *а*). Для этого, держа верхнюю часть пипетки большим и средним пальцами правой руки, погружают нижний конец пипетки глубоко в раствор и заполняют им пипетку с помощью пипетатора или груши. Затем, вынув грушу или пипетатор, быстро закрывают указательным пальцем верхнее отверстие пипетки и слегка приоткрывают его, чтобы стекла лишняя жидкость и нижний край мениска коснулся метки (глаза должны находиться на уровне метки) (см. рис. 10, *б*). Вновь плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее приготовленный сосуд (чаще всего в колбу для титрования). Держа пипетку вертикально, дают жидкости вытечь (см. рис. 10, *в*). Когда вся жидкость вытечет, кончиком пипетки прикасаются к стенке сосуда и ждут ~10–15 с. После этого вынимают пипетку из сосуда, не обращая внимания на оставшееся

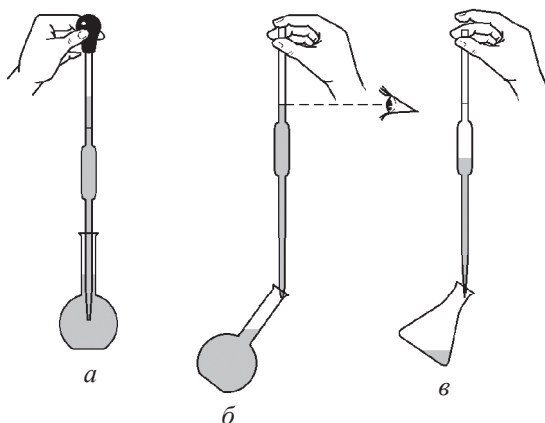


Рис. 10. Приемы работы с пипеткой



в ее носике небольшое количество жидкости: калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания. Выдувать оставшуюся в пипетке каплю раствора ни в коем случае не следует.

4. После окончания работы пипетки промывают дистиллированной водой, помещают в специальный штатив носиком вверх и для защиты от пыли закрывают перевернутыми пробирками.

*Мерные колбы* используют для приготовления стандартных растворов и для разбавления растворов до определенного объема. В отличие от бюреток и пипеток мерные колбы рассчитаны не на выливание, а на вмещение определенного объема жидкости.

Мерные колбы представляют собой плоскодонные сосуды с длинным узким цилиндрическим горлышком, на которое нанесена круговая метка (рис. 11).

Как всякий измерительный сосуд, мерную колбу перед использованием тщательно моют. Так как мерные колбы предназначены для разбавления определенного количества раствора, промывать их этим раствором, как это делается при работе с пипетками и бюретками, нельзя.

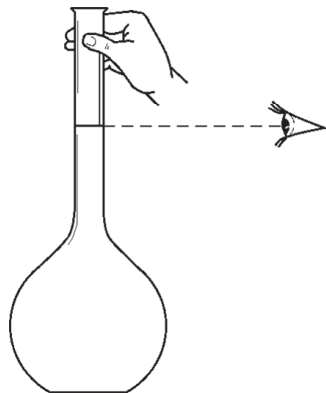


Рис. 11. Мерная колба

Наполняют мерную колбу сначала через воронку, а затем при помощи капельной пипетки, жидкость из которой приливают по каплям до тех пор, пока нижний край мениска не достигнет метки. Глаза наблюдателя при этом должны находиться на уровне метки, т. е. так, чтобы передняя ее половина, обращенная к работающему, закрывала заднюю. После доведения объема раствора до метки колбу закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают, переворачивая колбу несколько раз.

*Мерные цилиндры, мензурки, мерные пробирки* применяют при отмеривании каких-либо вспомогательных растворов реактивов, объемы которых не учитываются при вычислении результатов анализа.

## Кислотно-основное титрование

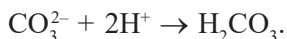
*Кислотно-основное титрование* – это метод титриметрического анализа, основанный на взаимодействии кислот и оснований. Сущность метода может быть представлена уравнением реакции



Сюда относится определение кислот, оснований, а также солей, проявляющих свойства кислот или оснований. В качестве титрантов используют сильные кислоты (ацидиметрия) или сильные основания (алкалиметрия).

Растворы титрантов, таких как хлороводородная, серная, азотная и хлорная кислоты, готовят разбавлением концентрированных кислот. Наиболее подходящим титрантом является хлороводородная кислота вследствие того, что промышленностью производится кислота высокой степени чистоты, кроме того, ее разбавленные растворы хранятся очень долго.

Для стандартизации раствора хлороводородной или другой кислоты чаще всего используют безводный карбонат натрия. Обычно карбонат натрия содержит небольшое количество влаги, поэтому перед употреблением его необходимо прокалить при 270–300 °С до постоянной массы. Для стандартизации раствора HCl раствор карбоната натрия титруют хлороводородной кислотой согласно уравнению реакции



Раствор в точке эквивалентности представляет собой смесь хлорида натрия и угольной кислоты, величина pH этого раствора определяется присутствием  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Пренебрегая изменением объема в процессе титрования 0.1 н раствора карбоната натрия, значение pH в точке эквивалентности равно

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1, \text{H}_2\text{CO}_3} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{6.35}{2} - \frac{1}{2} \lg 0.1 = 3.68.$$

Следовательно, для титрования лучше всего подойдет метиловый оранжевый со значением показателя титрования (pT) 4.0.

В качестве других первичных стандартов для стандартизации сильных кислот может быть использован и тетраборат натрия. Эту соль легко получить химически чистой, точно соответствующей формуле  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  путем перекристаллизации при  $60^\circ\text{C}$  и высушивания на воздухе. Тетраборат натрия удовлетворяет и другим требованиям, предъявляемым к первичным стандартным веществам, — это вещество довольно устойчиво в широких пределах влажности воздуха и его молярная масса эквивалента имеет большую величину.

Суммарно титрование тетрабората сильной кислотой можно представить уравнением



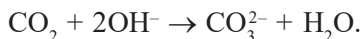
из которого видно, что молярная масса эквивалента тетрабората натрия в этой реакции равна половине молярной массы.

Для титрования тетрабората натрия сильной кислотой лучше всего подойдет метиловый красный со значением  $pT = 5.5$ , поскольку значение  $pH$  в точке эквивалентности равно

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_1, \text{H}_3\text{BO}_3} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{9.15}{2} - \frac{1}{2}\lg 0.1 = 5.08.$$

Можно титровать тетраборат и с метиловым оранжевым, так как его показатель титрования ( $pT = 4$ ) не выходит за пределы скачка  $pH$  на кривой титрования.

Рабочим раствором в алкалиметрии является раствор гидроксида натрия. Иногда используют и другие реагенты для приготовления рабочих растворов оснований: гидроксид калия и гидроксид бария. Однако ни один из этих реагентов не является первичным стандартом. Твердый гидроксид натрия, например, всегда содержит влагу и малые количества хлорида натрия. Кроме того, гидроксид натрия и его водные растворы поглощают углекислый газ из атмосферы, в результате чего образуются растворимые карбонаты, что, в свою очередь, уменьшает концентрацию гидроксид-ионов:

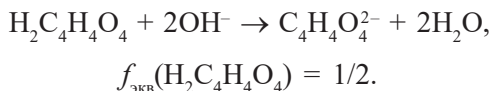


Поэтому сначала готовят раствор гидроксида натрия приблизительно концентрации, который затем стандартизируют.

Существует несколько способов приготовления растворов гидроксидов, не содержащих карбонат-ионов. Один из них основан на удалении карбонатной пленки, покрывающей гидроксид, ополаскиванием малыми порциями свежeproкипяченной и холодной дистиллированной воды. В данном случае для приготовления раствора берут навеску вещества в количестве, превышающем рассчитанное. Другой способ приготовления рабочих растворов щелочей основан на свойстве нерастворимости карбоната натрия в концентрированных растворах щелочей. В соответствии с этим способом готовят 50 % раствор гидроксида натрия; после осаждения карбоната натрия сиропообразный раствор гидроксида натрия над осадком декантируют и разбавляют до нужной концентрации дистиллированной водой. Для приготовления растворов щелочей, не содержащих карбонаты, используют воду, свободную от оксида углерода (IV). Для удаления  $\text{CO}_2$  дистиллированную воду кипятят и охлаждают до комнатной температуры.

Приготовленные растворы щелочей хранят в плотно закрытых полиэтиленовых или стеклянных сосудах, покрытых парафином.

Для стандартизации раствора гидроксида натрия используют янтарную кислоту  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ , которая удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к первичным стандартам. Гидроксид натрия взаимодействует с янтарной кислотой по уравнению реакции



Янтарная кислота является слабой ( $k_{a1} = 1.6 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_{a2} = 2.3 \cdot 10^{-6}$ ), титровать по стадиям невозможно, так как  $k_{a1}/k_{a2} < 1000$ . В точке эквивалентности образуется соль сукцинат натрия  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Значение pH в точке эквивалентности можно вычислить по формуле

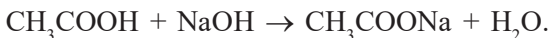
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_2, \text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 2.81 - 0.65 = 9.16.$$

Наиболее удобным индикатором является фенолфталеин, изменяющий окраску в интервале рН 8.2–10.0.

Стандартизацию раствора гидроксида натрия и других сильных оснований можно проводить также по щавелевой кислоте  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , бензойной кислоте  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , гидрофталату калия  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  и др.

Методы кислотно-основного титрования находят широкое практическое применение: контроль производства в химической, текстильной промышленности, в гидро- и электрометаллургии, технологии пластмасс и волокон и т. д.

Методами кислотно-основного титрования определяют содержание сильных и слабых кислот и оснований. Прямое титрование возможно в случае определения сильных кислот или оснований и слабых электролитов, константы ионизации которых не слишком малы ( $k \geq 10^{-8}$ ). Например, взаимодействие уксусной кислоты с гидроксидом натрия протекает по уравнению



В точке эквивалентности образуется соль – ацетат натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Пренебрегая изменением объема в процессе титрования 0.1 н раствора уксусной кислоты, значение рН в точке эквивалентности равно

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} = 7 + 2.38 - 0.5 = 8.88.$$

Наиболее удобным индикатором является фенолфталеин, имеющий интервал перехода окраски (ИПИ) 8.2–10.0, а  $\text{p}T = 9$ .

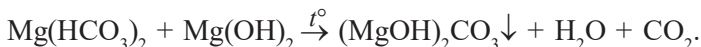
Кислотно-основное титрование используют и для определения содержания многих солей. Большое практическое значение имеет определение карбонатной жесткости воды.

Жесткость воды является одним из основных показателей, характеризующих применение воды в различных отраслях народного хозяйства и в быту.

Жесткостью воды называется совокупность свойств, обусловленных содержанием в ней катионов кальция и магния. В зависи-

мости от того, какие это соли, различают жесткость карбонатную и некарбонатную.

*Карбонатная жесткость* обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния. При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся карбонаты выпадают в осадок:



Поэтому карбонатную жесткость называют также *временной*, или *устранимой*.

Жесткость воды, сохраняющаяся после ее кипячения, называется *некарбонатной*. Она определяется содержанием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом сульфатов и хлоридов. При кипячении эти соли не удаляются, поэтому некарбонатную жесткость называют также *постоянной*.

Титриметрический метод определения карбонатной жесткости основан на взаимодействии гидрокарбонатов, присутствующих в анализируемой воде, с раствором хлороводородной кислоты:



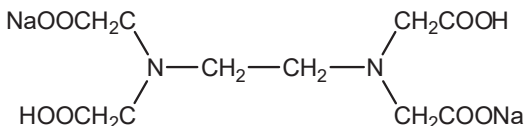
Принимая во внимание, что концентрация угольной кислоты в насыщенном растворе приблизительно равна  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>, можно оценить значение рН в точке эквивалентности:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1, \text{H}_2\text{CO}_3} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{6.35}{2} - \frac{1}{2} \lg(5 \cdot 10^{-2}) = 3.83.$$

Следовательно, для титрования можно использовать индикатор метиловый оранжевый со значением рТ 4.0 (ИПИ = 3.0–4.4).

## Комплексонометрическое титрование

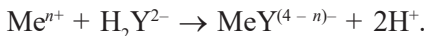
*Комплексонометрическое титрование* основано на реакциях образования комплексов ионов металлов с аминополикарбоновыми кислотами (комплексонами). В качестве титранта наиболее часто используют динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  (ЭДТА, комплексон III, трилон Б):



Раствор ЭДТА можно готовить по точной навеске, так как после продолжительного высушивания при  $80^\circ\text{C}$  ее состав отвечает дигидрату  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Однако реагент может содержать посторонние примеси в количествах, влияющих на точность определения, поэтому его концентрацию устанавливают в присутствии индикатора эриохромчерного Т по стандартному раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в хлороводородной кислоте.

Образование комплексного соединения с катионом происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп (за счет координационной связи). Образующиеся комплексные соединения очень прочны. В результате реакции взаимодействия молекулы ЭДТА с катионом металла образуется комплекс с соотношением компонентов  $1 : 1$ , независимо от заряда катиона (рис. 12).

В общем виде образование комплексонатов с ЭДТА можно описать реакцией



Как следует из реакции взаимодействия ЭДТА с ионами металлов, процесс комплексообразования сопровождается отщеплением двух протонов при взаимодействии с каждым ионом металла. Для избежания повышения кислотности, которое может привести

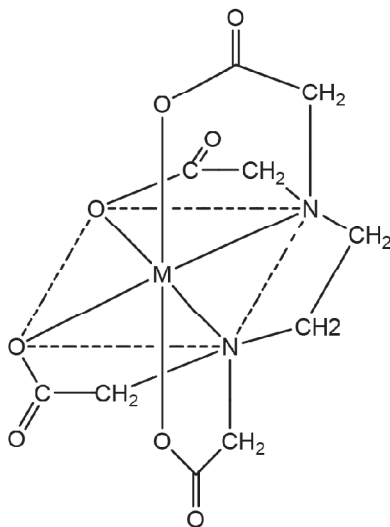


Рис. 12. Типичная структура комплекса металла с ЭДТА

к недостаточно полному связыванию ионов металлов, особенно в случае малоустойчивых комплексов, обычно используют буферные растворы (аммиачный, тартратный и др.).

Конечную точку титрования устанавливают с помощью металлохромных индикаторов, изменяющих свою окраску в зависимости от концентрации иона металла. Обычно металлохромные индикаторы – это хромофорные органические вещества, образующие с ионами металлов интенсивно окрашенные комплексы, менее устойчивые, чем комплекс металла с ЭДТА.

Комплексонометрическое титрование сегодня является незаменимым для определения ионов металлов при анализе самых различных природных и промышленных образцов. Практически важным является совместное комплексонометрическое определение кальция и магния для характеристики общей жесткости.

Под общей жесткостью понимают общее содержание солей кальция и магния независимо от природы анионов. Таким образом, сумма постоянной и временной жесткости дает *общую жесткость* воды.



Степень жесткости воды в нашей стране в соответствии с нормативным документом (ГОСТ Р 52407–2005) выражают единицами жесткости (°Ж). Так как 1 °Ж отвечает содержанию 20.04 мг/дм<sup>3</sup> ионов Ca<sup>2+</sup> или 12.16 мг/дм<sup>3</sup> ионов Mg<sup>2+</sup>, то, согласно определению, общую жесткость воды Ж (°Ж) можно вычислить по формуле

$$Ж = \frac{[Ca^{2+}]}{20.04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12.16},$$

где [Ca<sup>2+</sup>] и [Mg<sup>2+</sup>] – концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, мг/дм<sup>3</sup>.

В зависимости от pH и щелочности воды жесткость выше 10 °Ж может вызвать образование шлаков в распределительной системе водоснабжения и накипи при нагревании. Жесткость воды хозяйственно-питьевых водопроводов не должна превышать 7 °Ж. Жесткость воды может влиять и на применимость для потребления человеком с точки зрения ее вкусовых свойств.

Большое значение имеет и комплексометрическое определение содержания кальция и магния в водной вытяжке почвы, позволяющее судить о содержании в ней водорастворимых солей кальция и магния.

Кроме определения ионов металлов комплексометрию используют и для определения косвенным путем некоторых анионов соответствующим сочетанием с другими методами. Так, фосфаты можно определить путем осаждения их магнием в виде MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, отделения и растворения осадка с последующим титрованием Mg<sup>2+</sup>, количество которого эквивалентно количеству фосфат-ионов.

Разнообразные возможности и достоинства комплексометрических методов делают их в настоящее время одними из наиболее широко применяемых методов количественного анализа, которые находят использование в анализе различных по характеру и происхождению образцов.

## **Окислительно-восстановительное титрование**

*Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на реакциях окисления – восстановления. Так же, как и в любых других титриметрических методах анализа, количественное*

определение химических веществ в этих методах осуществляется путем точного измерения объема растворов титранта, вступающего в реакцию взаимодействия.

Конечную точку окислительно-восстановительного титрования устанавливают визуально (безиндикаторное и индикаторное титрование) или инструментально.

В титриметрических окислительно-восстановительных методах используют индикаторы двух типов: окислительно-восстановительные и специфические.

*Окислительно-восстановительные индикаторы* – это в основном органические соединения, изменяющие свою окраску при изменении потенциала системы. Так же, как и при кислотно-основном титровании, интервал перехода окраски индикатора должен лежать внутри скачка титрования.

Очень распространены в качестве редокс-индикаторов дифениламин и его производные. К другой группе редокс-индикаторов относятся красители, разрушающиеся необратимо при определенном потенциале. К ним относится, например, нейтральный красный, используемый при броматометрическом определении элементов в кислых средах.

*Специфические индикаторы* – это вещества, образующие интенсивно окрашенные соединения с определяемым веществом или титрантом. Например, в йодометрических методах анализа используют специфический индикатор – крахмал, образующий темносинее соединение с йодом.

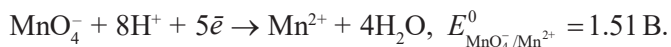
Наиболее распространенным из инструментальных (физико-химических) методов определения конечной точки титрования является потенциометрический метод, основанный на измерении в процессе титрования потенциала погруженного в титруемый раствор индикаторного электрода.

Методы окислительно-восстановительного титрования классифицируют по используемому титранту, например, йодометрия, перманганатометрия, броматометрия, дихроматометрия и др.

*Перманганатометрия* – метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на реакции окисления определяемого

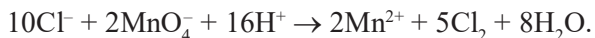
вещества раствором перманганата калия. Перманганат калия – один из первых титриметрических реагентов. В практику химического анализа введен французским химиком Маргеритом в 1846 г.

Перманганат калия применяют для определения многих неорганических и органических веществ. Перманганатометрическое определение неорганических веществ основано на реакции перманганата калия с восстановителями преимущественно в кислой среде по схеме:



Из значения потенциала полуреакции в кислом растворе видно, что перманганат калия является сильным окислителем.

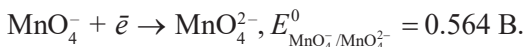
Для подкисления раствора чаще всего используют серную кислоту. Хлороводородную кислоту почти не используют, так как в ее присутствии возможно частичное окисление хлорид-ионов перманганатом:



Эта реакция является причиной повышенного расхода перманганата.

Азотная кислота, особенно содержащая примеси оксидов азота, вызывает ряд побочных процессов и может также частично окислять определяемое вещество.

Некоторые органические вещества можно определять данным методом, используя восстановление  $\text{MnO}_4^-$ -ионов в щелочной среде по схеме:



Перманганат калия не является первичным стандартом, так как кристаллический препарат всегда содержит некоторое количество диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  и другие продукты разложения.

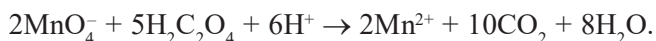
Раствор  $\text{KMnO}_4$  неустойчив, поскольку вода, обладающая окислительно-восстановительными свойствами, может восстанавливать перманганат:



Эта реакция идет медленно, но оксид марганца (IV) и прямой солнечный свет катализируют процесс разложения перманганата калия. Поэтому растворы перманганата калия следует готовить, используя чистую воду, и хранить в темных склянках.

Свежеприготовленный раствор  $\text{KMnO}_4$  нагревают до кипения, после чего удаляют  $\text{MnO}_2$  фильтрованием через невосстанавливающий фильтр, например, через стеклянный пористый. Оставляют раствор при комнатной температуре в течение нескольких (7–10) дней. За это время происходит окисление восстановителей, присутствие которых в дистиллированной воде полностью исключить нельзя (пыль, следы органических соединений и т. д.). Затем снова фильтруют через стеклянный пористый фильтр. Удаление  $\text{MnO}_2$  фильтрованием заметно повышает устойчивость растворов. Приготовленный раствор хранят в темных сосудах со стеклянными пробками, тщательно очищенными от смазки и старого осадка  $\text{MnO}_2$ .

Концентрацию раствора перманганата калия устанавливают по безводному оксалату натрия  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или дигидрату щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Реакция взаимодействия перманганата калия со щавелевой кислотой относится к типу автокаталитических:



Она катализируется ионами  $\text{Mn}^{2+}$ . Первые капли перманганата даже в горячем растворе обесцвечиваются очень медленно. В ходе титрования концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  возрастает и скорость реакции увеличивается.

Для установления концентрации перманганата калия применяют также железоаммонийные квасцы (соль Мора)  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , металлическое железо, гексацианоферрат (II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

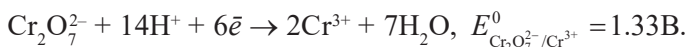
При титровании перманганатом редко применяют специальные индикаторы, так как сам перманганат имеет интенсивную окраску и избыточная капля реагента легко обнаруживается по собственной окраске. Титрование раствора до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с, – обычный способ фиксации ТЭ в перманганатометрии.

Практическое применение перманганатометрии весьма многообразно.

Определение неорганических соединений проводят прямыми, обратными и косвенными методами. Окисление органических соединений перманганатом калия происходит в щелочной среде. Органические соединения при этом обычно окисляются до оксида углерода (IV). Однако реакции с органическими веществами обычно протекают очень медленно (с небольшой скоростью), поэтому прямое титрование применить трудно. В этих случаях используют обратное титрование.

Перманганатометрия используется для определения общей окисляемости воды – величины, характеризующей содержание в воде органических и минеральных веществ.

*Дихроматометрический метод* основан на окислении определяемого вещества раствором дихромата калия. Важнейшей особенностью дихромата, обусловившей его широкое применение в окислительно-восстановительном титровании, является неустойчивость промежуточных степеней окисления хрома +5 и +4 и высокое значение потенциала полуреакции в кислой среде:



Стандартный потенциал дихромата калия ниже, чем у перманганата, но все же достаточно высок. Это позволяет титровать почти все те вещества, которые определяют методом перманганатометрии. Однако преимуществом  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  является то, что при титровании в солянокислом растворе не наблюдается окисления хлорид-ионов до свободного хлора, как в перманганатометрии.

Достоинством метода также является то, что стандартный раствор дихромата калия готовят растворением точной навески реагента в определенном объеме дистиллированной воды, поскольку  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  удовлетворяет всем требованиям первичного стандарта. Предварительно дихромат калия должен быть перекристаллизован из водного раствора и высушен при 150–200 °С. Он хорошо растворим в воде, и полученные растворы устойчивы в течение многих лет, если их предохранять от испарения. Кроме того, растворы дихромата калия можно кипятить длительное время, не опасаясь разложения.

Недостатком титранта является образование в результате реакции ионов хрома (III), придающих раствору зеленую окраску и затрудняющих своей окраской фиксирование конечной точки титрования. Поэтому для установления конечной точки титрования в дихроматометрии применяют окислительно-восстановительные индикаторы. Одним из наиболее широко известных редокс-индикаторов является дифениламин. Под действием окислителей дифениламин по необратимой реакции сначала образует бесцветный дифенилбензидин, который затем обратимо окисляется до окрашенного в интенсивный сине-фиолетовый цвет дифенилбензидин-фиолетового (см. качественную реакцию 3.1 обнаружения нитрат-ионов).

В качестве индикаторов также используют фенилантраниловую, дифениламиносульфоновую кислоты и другие вещества.

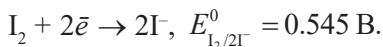
Прямым дихроматометрическим методом определяют восстановители с  $E^0 < 1.0$  В. Наиболее важным практическим применением дихроматометрии является определение железа в различных пробах после предварительного восстановления до Fe (II).

Косвенное определение окислителей дихроматометрически основано на обработке пробы известным избытком Fe (II) и последующем титровании избытка стандартным раствором дихромата калия.

Дихроматометрическое определение органических веществ широкого практического применения не получило в связи с неполнотой и медленным протеканием многих реакций. Ряд веществ (метанол, этанол, глицерин, аскорбиновая кислота и др.) легко окисляются дихроматом до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , и их дихроматометрическое определение имеет практическое значение.

Дихроматометрический метод используется в качестве арбитражного для определения химического потребления кислорода – величины, характеризующей содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях.

Основу *йодометрических методов* составляет полуреакция



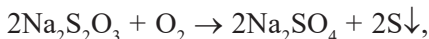
Уравнение записано схематически, так как на практике для увеличения растворимости йода используют растворы йодида калия, а в этой системе образуются йодидные комплексы типа  $I_3^-$ .

Числовое значение стандартного потенциала пары  $I_2/I^-$  показывает, что существует ряд восстановителей, способных окисляться свободным йодом (т. е. пары с  $E^0 < 0.54$  В), и имеется также ряд окислителей, способных восстанавливаться йодид-ионами (т. е. пары с  $E^0 > 0.54$  В). Таким образом, реакцию можно использовать для определения и восстановителей, и окислителей. Отсюда титриметрические методы, в основе которых лежит написанная выше полуреакция, делятся на две группы. К первой группе относятся методы, основанные на прямом окислении веществ стандартным раствором йода. Эти прямые, или йодиметрические, методы находят ограниченное применение, так как йод – относительно слабый окислитель. Кроме того, устойчивость растворов йода невысока, что объясняется летучестью растворенного вещества. Косвенные, или йодометрические, методы основаны на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодид-ионов. В этих методах титрование йода ведут обычно раствором тиосульфата натрия.

При прямом определении восстановителей рабочим раствором служит раствор йода, стандартные растворы которого готовят его растворением в концентрированном растворе йодида калия, поскольку растворимость йода в воде невелика. В растворе при этом образуется комплексный ион  $I_3^-$ , что существенно увеличивает растворимость йода. Хранить раствор следует в темной склянке во избежание окисления йодида и улетучивания образовавшегося йода. Можно раствор приготовить по точной навеске, но чаще всего растворы йода стандартизируют по тиосульфату натрия.

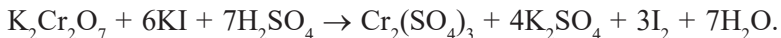
Тиосульфат натрия не удовлетворяет требованиям к первичным стандартам, так как состав соли не соответствует своей химической формуле (кристаллизационная вода при хранении выветривается). Кроме того, раствор тиосульфата натрия неустойчив при хранении и подвержен автоокислению.

Под действием кислорода и диоксида углерода воздуха в водных растворах тиосульфат разрушается:

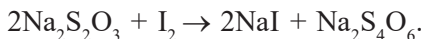


Особенно интенсивно идет разложение на свету. Нестабильность раствора тиосульфата объясняется и влиянием микроорганизмов, так называемых тиобактерий, которые попадают из атмосферы в раствор. Разложение раствора тиосульфата тиобактериями сопровождается интенсивным выделением серы и помутнением раствора. Поэтому его рабочие растворы готовят из перекристаллизованного препарата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  с последующей установкой точной концентрации через 1–2 дня после приготовления по дихромату калия.

Непосредственное титрование дихроматом калия раствора тиосульфата невозможно, поскольку он реагирует со всеми сильными окислителями (дихромат, перманганат, бромат и т. п.) нестехиометрично. Поэтому применяют метод замещения (косвенное титрование), вначале используя стехиометрическую реакцию между дихроматом и йодидом:



Йод, выделившийся в количестве, эквивалентном дихромату, оттитровывают раствором тиосульфата:



Реакция взаимодействия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и KI протекает относительно медленно, и для того чтобы окисление йодида протекало количественно, важно тщательно соблюдать экспериментальные условия: сравнительно высокую концентрацию йодида и кислоты, время протекания реакции, а также порядок приливания реагентов.

Наиболее широко используемым индикатором как в прямых, так и в косвенных методах является раствор крахмала. Так, конечную точку титрования раствором йода фиксируют по появлению синей окраски комплекса йода с крахмалом, а исчезновение синей окраски свидетельствует о достижении конечной точки титрова-



ния в косвенных йодометрических методах. Заметную синюю окраску с крахмалом дают даже незначительные количества йода (до  $2 \cdot 10^{-7}$  моль).

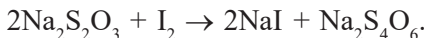
Йодометрия является весьма универсальным методом. Йодометрически можно определять восстановители, окислители, кислоты и вещества, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами, но взаимодействующие с окислительно-восстановительными системами.

Йодометрический метод широко используется для определения меди при анализе различных объектов: медьсодержащих сельскохозяйственных препаратов, сплавов и руд в металлургической промышленности и т. д. Он обладает высокой прецизионностью и точностью.

Ионы меди (II) не могут быть определены прямым или обратным йодометрическим титрованием, так как они находятся в максимально окисленной форме и йод является более сильным окислителем ( $E^0_{I_2/2I^-} = 0.545\text{В}$ ) по сравнению с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.159\text{В}$ ). Поэтому для их определения применяют косвенное йодометрическое титрование. Для этого к анализируемому раствору добавляют избыток раствора йодида калия, при этом ионы меди (II) восстанавливаются до меди (I) с образованием нерастворимого осадка  $\text{CuI}$  и выделением свободного йода в количестве, эквивалентном содержанию ионов меди (II) в растворе:



Затем образовавшийся йод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Исходя из объема раствора тиосульфата, израсходованного на титрование, рассчитывают содержание меди в пробе.

Для того чтобы реакция взаимодействия ионов меди (II) с йодид-ионами протекала достаточно полно, необходим большой избыток йодида калия. Существенное значение для протекания реакции имеет и кислотность раствора, хотя ионы водорода не принимают участия и не являются продуктом реакции. Необходимо

создание слабокислой среды для предотвращения гидролиза соли меди (II). Определение следует проводить при значениях pH 2–4.

Йодометрическому определению меди (II) мешает железо (III), взаимодействие которого с йодидом калия также сопровождается выделением йода. Его влияние устраняют добавлением фторида натрия или аммония.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### **5. Приготовление и стандартизация раствора хлороводородной кислоты по соде методом пипетирования**

#### *Аппаратура:*

- весы аналитические;
- набор ареометров.

#### *Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- хлороводородная кислота, 1 : 1 раствор;
- карбонат натрия кристаллический;
- метиловый оранжевый, 0.1 % раствор.

#### *Методика определения:*

1. Приготовление 500 см<sup>3</sup> ~0.1 н раствора хлороводородной кислоты.

Раствор готовят из концентрированной кислоты, предварительно определив ее концентрацию путем измерения плотности. Для определения плотности кислоты в цилиндр вместимостью не менее 500 см<sup>3</sup> помещают раствор хлороводородной кислоты (1 : 1), примерно на 3/4 вместимости цилиндра. Затем осторожно опускают ареометр (1.08–1.12 г/см<sup>3</sup>), не выпуская его из рук, пока не убедятся, что он не касается дна цилиндра (рис. 13). Ареометр должен находиться в центре цилиндра и не касаться стенок его или быть близко к ним, так как вследствие образования мениска показания

ареометра искажаются. Определение плотности раствора производят по делениям шкалы ареометра, на уровне верхнего края мениска жидкости.

После определения плотности ареометр осторожно вынимают из цилиндра, обмывают водой, вытирают и убирают в футляр.

По установленному значению плотности находят концентрацию кислоты по справочной таблице (Ю. Ю. Лурье). Например, плотность хлороводородной кислоты составляет  $1.11 \text{ г/см}^3$ , этому значению соответствует молярная концентрация  $6.796 \text{ моль/дм}^3$ . Необходимый объем  $6.796 \text{ н}$  раствора хлороводородной кислоты для приготовления  $500 \text{ см}^3$   $0.1 \text{ н}$  раствора рассчитывают по закону эквивалентов:

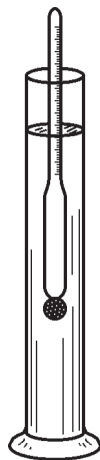


Рис. 13. Правильное положение ареометра при измерении плотности раствора

$$(N \cdot V)_{\text{HCl (1 : 1)}} = (N \cdot V)_{\text{HCl (0.1 н)}},$$

$$V_{\text{HCl(1:1)}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{HCl(0.1н)}}}{N_{\text{HCl(1:1)}}} = \frac{500 \cdot 0.1}{6.796} = 7.36 \text{ см}^3.$$

Приблизительно отмерив вычисленный объем  $7\text{--}8 \text{ см}^3$  хлороводородной кислоты  $1 : 1$  при помощи мензурки, разбавляют его в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят объем приблизительно до  $500 \text{ см}^3$ .

2. Приготовление  $100.0 \text{ см}^3$   $0.1 \text{ н}$  раствора карбоната натрия.

Прежде чем приступить к приготовлению  $100.0 \text{ см}^3$  рабочего  $0.1 \text{ н}$  раствора карбоната натрия, рассчитывают необходимую величину навески  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  по формуле

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{(N \cdot V)_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{экв}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}}{1000} = \frac{0.1 \cdot 100.0 \cdot 52.9945}{1000} = 0.5299 \text{ г}.$$

Далее взвешивают на аналитических весах чистый сухой бюкс (или весовую лодочку), помещают в него рассчитанное количество стандартного вещества, после чего снова взвешивают на аналитических весах.

Навеску карбоната натрия осторожно пересыпают через воронку в тщательно вымытую мерную колбу вместимостью 100.0 см<sup>3</sup>, многократно промывают бюкс над воронкой дистиллированной водой, после чего ополаскивают воронку и вынимают ее из горлышка колбы. Полностью растворяют навеску, разбавляют до метки дистиллированной водой и, плотно закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая сосуд.

Нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной, важно знать ее истинную величину, по которой легко определить концентрацию полученного раствора. Например, при приготовлении 100.0 см<sup>3</sup> ~0.1 н раствора карбоната натрия вместо рассчитанного его количества 0.5299 г было взвешено 0.5241 г. Нормальная концентрация этого раствора равна

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot M_{\text{экв}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}} = \frac{0.5241 \cdot 1000}{100.0 \cdot 52.9945} = 0.0989 \text{ н.}$$

Именно эту концентрацию используют в дальнейших расчетах.

### 3. Стандартизация рабочего раствора хлороводородной кислоты.

В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 10.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора первичного стандарта Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого, 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и титруют раствором хлороводородной кислоты до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую (цвет «чайной розы»). Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титрование повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

### Вычисления

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора хлороводородной кислоты по формуле

$$N_{\text{HCl}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V_{\text{HCl}}},$$

где  $N_{\text{HCl}}$  и  $N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – нормальные концентрации растворов хлороводородной кислоты и карбоната натрия соответственно, н;  $V_{\text{HCl}}$  и  $V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  – объемы растворов хлороводородной кислоты и карбоната натрия соответственно, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## 6. Определение карбонатной жесткости воды

*Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- мерный цилиндр вместимостью 100 см<sup>3</sup>;
- хлороводородная кислота, 0.1 н раствор;
- метиловый оранжевый, 0.1 % раствор.

*Методика определения:*

1. Определение жесткости воды в контрольной задаче.

В конической колбе для титрования получают раствор задачи объемом 100 см<sup>3</sup>, добавляют 2–3 капли метилового оранжевого и титруют стандартным 0.1000 н раствором хлороводородной кислоты до перехода окраски раствора из желтой в оранжевую (цвет «чайной розы»). Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титрование повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

2. Определение жесткости водопроводной воды.

Отбор пробы водопроводной воды для определения жесткости производится после пропускания воды в течение 15 мин. при полностью открытом кране. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 50 или 100 см<sup>3</sup> отобранной мерным цилиндром или мензуркой водопроводной воды и проводят определение жесткости, как и в предыдущем случае.

*Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают карбонатную жесткость воды по формуле

$$Ж = \frac{(N \cdot V)_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где Ж – жесткость воды, °Ж;  $N_{\text{HCl}}$  – нормальная концентрация раствора хлороводородной кислоты, н;  $V_{\text{HCl}}$  – объем раствора хлороводородной кислоты, пошедший на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – объем пробы воды, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## 7. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия

*Аппаратура:*

- весы аналитические;
- весы технические.

*Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- янтарная кислота кристаллическая;
- фенолфталеин, 0.1 % спиртовой раствор.

*Методика определения:*

1. Приготовление 500 см<sup>3</sup> рабочего 0.1 н раствора гидроксида натрия.

Навеску гидроксида натрия, необходимую для приготовления 500 см<sup>3</sup> 0.1 н раствора, рассчитывают по формуле

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{экв(NaOH)}}}{1000} = \frac{0.1 \cdot 500 \cdot 39.9971}{1000} = 1.9998 \text{ г.}$$

Поскольку гидроксид натрия всегда содержит неопределенное количество воды и карбоната, для приготовления раствора его берут в количестве, несколько превышающем (обычно в 1.5 раза) необходимое для приготовления 0.1 н раствора, т. е.

$$m_{\text{NaOH, экп}} = m_{\text{NaOH}} \cdot 1.5 = 3 \text{ г.}$$

Навеску  $\sim 3$  г гидроксида натрия пинцетом помещают на часовое стекло или в стакан, у которого предварительно была определена масса, и быстро взвешивают на технических весах. Переносят в коническую колбу вместимостью  $500 \text{ см}^3$ , быстро ополаскивают 2 раза  $20\text{--}40 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, которые отбрасывают. Оставшийся гидроксид натрия полностью растворяют в воде, доводят объем приблизительно до  $500 \text{ см}^3$  и, плотно закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают.

2. Стандартизация рабочего раствора гидроксида натрия методом отдельных навесок.

Взвешивают на аналитических весах навеску янтарной кислоты, необходимую для одного титрования с учетом затраты  $\sim 10 \text{ см}^3$  раствора титранта – гидроксида натрия. Массу навески рассчитывают по формуле

$$m_{\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4} = \frac{(N \cdot V)_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{экв}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}}{1000} = \frac{0.1 \cdot 10 \cdot 59.045}{1000} = 0.0590 \text{ г.}$$

Навеску янтарной кислоты количественно переносят в коническую колбу для титрования вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , растворяют в небольшом количестве воды ( $40\text{--}50 \text{ см}^3$ ), добавляют 2–3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до перехода окраски раствора из бесцветной в бледно-розовую, устойчивую в течение 30 с. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титрование повторяют не менее трех раз.

### *Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора гидроксида натрия по формуле

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4} \cdot 1000}{V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{экв}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}},$$

где  $N_{\text{NaOH}}$  – нормальная концентрация раствора гидроксида натрия, н;  $V_{\text{NaOH}}$  – объем раствора гидроксида натрия,  $\text{см}^3$ ;  $m_{\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4}$  – масса навески янтарной кислоты, г;  $M_{\text{экв}(\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)}$  – молярная масса эквивалента янтарной кислоты,  $59.045 \text{ г/моль}$ .

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## 8. Определение уксусной кислоты

### *Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- гидроксид натрия, 0.1000 н раствор;
- фенолфталеин, 0.1 % спиртовой раствор.

### *Методика определения*

В конической колбе для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> получают раствор задачи, добавляют 1–2 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до слабо-розовой окраски. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титрование повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

### *Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают массу уксусной кислоты по формуле

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{экв}(\text{CH}_3\text{COOH})}}{1000},$$

где  $N_{\text{NaOH}}$  – нормальная концентрация раствора гидроксида натрия, н;  $V_{\text{NaOH}}$  – объем раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  $M_{\text{экв}(\text{CH}_3\text{COOH})}$  – молярная масса эквивалента уксусной кислоты, 60.052 г/моль.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## 9. Стандартизация раствора ЭДТА по цинку методом пипетирования

### *Аппаратура:*

- весы аналитические.

### *Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- мерная колба вместимостью 100.0 см<sup>3</sup>;



- пипетка вместимостью 10.0 см<sup>3</sup>;
- мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- цинк, гранулы;
- хлороводородная кислота, 1 : 1 раствор;
- аммиак, 1 : 1 раствор;
- комплексон III (ЭДТА), 0.05 моль/дм<sup>3</sup> раствор;
- аммиачный буферный раствор, pH 9–10;
- эриохромчерный Т;
- индикаторная бумага «Конго».

### *Методика определения:*

1. Приготовление 100.0 см<sup>3</sup> 0.05 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида цинка.

Прежде чем приступить к приготовлению 100.0 см<sup>3</sup> рабочего 0.05 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида цинка, рассчитывают необходимую величину навески цинка по формуле

$$m_{\text{Zn}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{ZnCl}_2} \cdot M_{\text{Zn}}}{1000} = \frac{0.05 \cdot 100.0 \cdot 65.38}{1000} = 0.3269 \text{ г.}$$

Далее взвешивают на аналитических весах небольшую гранулу цинка массой 0.3–0.4 г, помещают ее в мерную колбу вместимостью 100.0 см<sup>3</sup> и растворяют в 10 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты (1 : 1). После полного растворения гранулы раствор разбавляют до метки дистиллированной водой. Молярную концентрацию раствора хлорида цинка рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ZnCl}_2} = \frac{m_{\text{Zn}} \cdot 1000}{V_{\text{р-ра}} \cdot M_{\text{Zn}}},$$

где  $m_{\text{Zn}}$  – масса навески металлического цинка, г;  $M_{\text{Zn}}$  – молярная масса цинка, 65.39 г/моль;  $V_{\text{р-ра}}$  – объем мерной колбы, см<sup>3</sup>.

2. Стандартизация раствора комплексона III методом пипетирования.

В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 10.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора хлорида цинка, нейтрализуют раствором аммиака (1 : 1) по индикаторной бумаге «Конго», разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> аммиачного

буферного раствора (рН 9–10), 0.03–0.04 г сухой индикаторной смеси эриохромчерного Т и титруют раствором комплексона III до перехода окраски раствора из винно-красной в сине-зеленую. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование, которое повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

### *Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора комплексона III по формуле

$$C_{\text{к. III}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{ZnCl}_2}}{V_{\text{к. III}}},$$

где  $C_{\text{к. III}}$  и  $C_{\text{ZnCl}_2}$  – молярные концентрации растворов комплексона III и хлорида цинка соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к. III}}$  и  $V_{\text{ZnCl}_2}$  – объемы растворов комплексона III и хлорида цинка соответственно, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## **10. Определение общей жесткости воды**

### *Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- мерные цилиндры вместимостью 25 и 100 см<sup>3</sup>;
- комплексон III, 0.0500 моль/дм<sup>3</sup> раствор;
- аммиачный буферный раствор, рН 9–10;
- эриохромчерный Т.

### *Методика определения:*

1. Определение жесткости воды в контрольной задаче.

В конической колбе для титрования получают раствор задачи объемом 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> аммиачного буферного раствора (рН 9–10), 0.03–0.04 г сухой смеси индикатора эриохромчерного Т и титруют до перехода окраски из винно-красной в сине-зеленую. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титро-

вание повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

## 2. Определение жесткости водопроводной воды.

Отбор пробы водопроводной воды для определения общей жесткости производится после пропускания воды в течение 15 мин. при полностью открытом кране. В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 50 или 100 см<sup>3</sup> отобранной водопроводной воды и проводят определение жесткости, как и в предыдущем случае.

### *Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают общую жесткость воды по формуле

$$Ж = \frac{2(C \cdot V)_{\text{к.ш}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где Ж – жесткость воды, °Ж;  $C_{\text{к.ш}}$  – молярная концентрация раствора комплексона III, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{к.ш}}$  – объем раствора комплексона III, пошедший на титрование пробы, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  – объем пробы воды, взятой для анализа, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## **11. Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату калия методом пипетирования**

### *Аппаратура:*

– весы аналитические.

### *Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- мерная колба вместимостью 100.0 см<sup>3</sup>;
- пипетка вместимостью 10.0 см<sup>3</sup>;
- мерные цилиндры вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- часовое стекло или фарфоровая чашка;
- дихромат калия кристаллический;

- серная кислота, 1 : 5 раствор;
- йодид калия, 10 % раствор;
- крахмал, свежеприготовленный 1 % раствор;
- тиосульфат натрия, 0.05 н раствор.

*Методика определения:*

1. Приготовление 100.0 см<sup>3</sup> 0.05 н рабочего раствора дихромата калия.

Прежде чем приступить к приготовлению 100.0 см<sup>3</sup> рабочего 0.05 н раствора дихромата калия, рассчитывают необходимую величину навески  $K_2Cr_2O_7$  по формуле

$$m_{K_2Cr_2O_7} = \frac{(N \cdot V)_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{\text{экв}(K_2Cr_2O_7)}}{1000} = \frac{0.05 \cdot 100.0 \cdot 49.031}{1000} = 0.2452 \text{ г.}$$

Далее взвешивают на аналитических весах чистый сухой бюкс (или весовую лодочку), помещают в него рассчитанное количество стандартного вещества, после чего снова взвешивают на аналитических весах.

Навеску дихромата калия осторожно пересыпают через воронку в тщательно вымытую мерную колбу вместимостью 100.0 см<sup>3</sup>, многократно промывают бюкс над воронкой дистиллированной водой, после чего ополаскивают воронку и вынимают ее из горлышка колбы. Полностью растворяют навеску, разбавляют до метки дистиллированной водой и, плотно закрыв колбу пробкой, тщательно перемешивают раствор, многократно переворачивая сосуд.

Нет необходимости добиваться, чтобы взятая навеска точно отвечала рассчитанной, важно знать ее истинную величину, по которой легко определить концентрацию полученного раствора. Например, при приготовлении 100.0 см<sup>3</sup> 0.05 н раствора дихромата калия вместо рассчитанного его количества 0.2452 г было взвешено 0.2389 г. Нормальная концентрация этого раствора равна

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{m_{K_2Cr_2O_7} \cdot 1000}{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot M_{\text{экв}(K_2Cr_2O_7)}} = \frac{0.2389 \cdot 1000}{100.0 \cdot 49.031} = 0.0487 \text{ н.}$$

Именно эту концентрацию используют в дальнейших расчетах.

## 2. Стандартизация рабочего раствора тиосульфата натрия.

В коническую колбу для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 10.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора первичного стандарта K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, добавляя мерным цилиндром 15 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 5) и 10 см<sup>3</sup> 10 % раствора йодида калия. Колбу закрывают часовым стеклом или фарфоровой чашкой и помещают в темное место на 3–5 мин. Затем снимают стекло (чашку), ополаскивают его над колбой дистиллированной водой и титруют (без индикатора) раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Добавляют 2–3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать при энергичном перемешивании до перехода синей окраски раствора в бледно-зеленую. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титрование повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

### *Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают концентрацию раствора тиосульфата натрия по формуле

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{(N \cdot V)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}},$$

где  $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  и  $N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – нормальные концентрации растворов тиосульфата натрия и дихромата калия соответственно, н;  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  и  $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$  – объемы растворов тиосульфата натрия и дихромата калия соответственно, см<sup>3</sup>.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## 12. Йодометрическое определение меди (II)

### *Посуда и реактивы:*

- плоскодонные конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>;
- мерные цилиндры вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- часовое стекло или фарфоровая чашка;
- уксусная кислота, ледяная;

- аммиак, 1 : 1 раствор;
- йодид калия, 10 % раствор;
- крахмал, свежеприготовленный 1 % раствор;
- тиосульфат натрия, 0.0500 н раствор.

### *Методика определения*

В конической колбе для титрования вместимостью 250 см<sup>3</sup> получают раствор задачи, нейтрализуют его раствором аммиака (1 : 1) до ярко-синей окраски аммиачных комплексов меди. К окрашенному раствору добавляют по каплям концентрированную уксусную кислоту до разрушения аммиаков и еще 3–4 см<sup>3</sup> ее избытка. Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 см<sup>3</sup> 10 % раствора йодида калия. Затем закрывают колбу часовым стеклом (или фарфоровой чашкой) и помещают в темное место на 3–5 мин. После этого снимают стекло (чашку), ополаскивают его над колбой дистиллированной водой и титруют (без индикатора) выделившийся йод раствором тиосульфата до соломенно-желтой окраски. Добавляют 2–3 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титровать до изменения окраски из синей в молочно-белую (розоватую), не изменяющуюся в течение 1–2 мин. Фиксируют объем титранта, пошедший на титрование. Титрование повторяют не менее трех раз, разница между объемами титранта не должна превышать 0.1 см<sup>3</sup>.

### *Вычисления*

По результатам титрования рассчитывают содержание меди (II) в анализируемом растворе по формуле

$$m_{\text{Cu}} = \frac{(N \cdot V)_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot M_{\text{экв}(\text{Cu})}}{1000}, \quad M_{\text{экв}(\text{Cu})} = M_{\text{Cu}},$$

где  $N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия, н;  $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  – объем раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  $M_{\text{экв}(\text{Cu})}$  – молярная масса эквивалента меди;  $M_{\text{Cu}}$  – молярная масса меди, 63.546 г/моль.

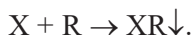
За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Гравиметрический метод анализа – это метод химического анализа, основанный на определении массы определяемого компонента пробы или его составных частей, выделяемых в виде соединений определенного состава.

Согласно распространенной классификации гравиметрических методов, по способу отделения определяемого компонента различают: методы осаждения, отгонки и выделения.

В методах осаждения навеску анализируемого вещества тем или иным способом переводят в раствор, после чего определяемый элемент (X) осаждают осадителем (R) в виде какого-либо малорастворимого соединения:



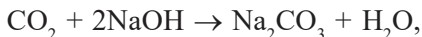
Выпавший осадок отделяют фильтрованием, тщательно промывают, высушивают (при необходимости прокаливают) и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают содержание в нем определяемого элемента (или вещества).

В методах отгонки определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и измеряют массу отогнанного вещества (прямой метод) либо массу остатка (косвенный метод).

Так, при определении содержания  $\text{CO}_2$  в карбонате кальция методом отгонки анализируемый образец карбоната кальция растворяют в кислоте:



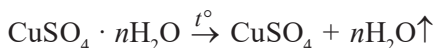
Выделяющийся оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$  количественно поглощают, пропуская через трубку, заполненную натронной известью ( $\text{NaOH}$  и  $\text{CaO}$ )



и измеряют его массу по увеличению общей массы поглотителя.

Примером косвенного определения может служить метод определения кристаллизационной воды в разлагаемых при нагревании кристаллогидратах, основанный на высушивании или прокаливании

нии навески исходного кристаллогидрата при определенной температуре до постоянной массы. При этом кристаллогидрат разлагается с выделением воды. Например, высушивание кристаллогидрата сульфата меди (II), протекающее по уравнению реакции



достигается при температуре 260–550 °С. Разность в массе вещества до и после высушивания или прокаливания соответствует массе кристаллизационной воды, содержащейся в навеске исходного кристаллогидрата.

В методах выделения определяемый компонент выделяют в свободном состоянии из анализируемого вещества и взвешивают. Так, например, количественно определяют золото и медь в сплаве. Для этого определенную навеску сплава растворяют в царской водке и получают раствор, содержащий ионы золота и меди. Затем ионы золота восстанавливают до элементарного состояния, добавляя к полученному раствору пероксид водорода, не оказывающий влияния на ионы меди. Выделившееся золото отфильтровывают, промывают от посторонних примесей, помещают вместе с фильтром в предварительно взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, прокаливают для удаления летучих примесей и после охлаждения взвешивают. По массе выделившегося золота судят о содержании его в анализируемом сплаве.

### 13. Гравиметрическое определение воды в кристаллогидрате

*Аппаратура:*

- весы аналитические;
- муфельная печь.

*Посуда и реактивы:*

- медный купорос;
- тигель фарфоровый;
- эксикатор.



### Методика определения

Для определения кристаллизационной воды предварительно необходимо подготовить фарфоровый тигель. Для этого его тщательно моют и помещают на 30 мин. в муфельную печь, в которой поддерживают температуру 500 °С. После этого тигель вынимают из муфельной печи и помещают в эксикатор. Эксикатор переносят в весовую комнату и, когда тигель охладится (примерно через 30 мин.) до температуры весовой комнаты, его взвешивают ( $m_t$ ). Взвешивание и высушивание продолжают до постоянной массы. Рассчитанную навеску анализируемого вещества кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \sim 0.5$  г взвешивают на аналитических весах в тигле ( $m_{т+н}$ ). Тигель с навеской помещают в муфельную печь на 1 ч, после чего тигель с высушенной навеской вынимают из муфельной печи, помещают в эксикатор, охлаждают в помещении весовой комнаты и взвешивают на аналитических весах ( $m_{т+в.ф.}$ ). Затем тигель с навеской снова помещают в муфельную печь на 1 ч и после охлаждения взвешивают. Образец высушивают и взвешивают до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока кристаллизационная вода полностью не испарится. Результаты всех взвешиваний должны быть обязательно записаны в лабораторный журнал.

### Вычисления

По результатам анализа устанавливают молекулярную формулу кристаллогидрата. Для этого выполняют следующие действия:

1) находят массовую долю сульфата меди (II) в кристаллогидрате:

$$\omega_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{в.ф.}}}{m_{\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{т+в.ф.}} - m_m}{m_{\text{т+н}} - m_m};$$

2) находят массовую долю воды в кристаллогидрате:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \omega_{\text{CuSO}_4};$$

3) рассчитывают количество молекул воды, входящих в состав кристаллогидрата:

$$\omega_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{CuSO}_4} + n \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} = 1 - \omega_{\text{CuSO}_4};$$

$$n = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{CuSO}_4}}{(1 - \omega_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}};$$

4) записывают молекулярную формулу кристаллогидрата.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

### Спектрофотометрический метод анализа

Спектрофотометрия – один из оптических методов анализа. К последним относится совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, сопровождающемся излучением, поглощением или отражением света определенной длины волны. Известно много различных видов электромагнитных излучений:  $\gamma$ -лучи, рентгеновское излучение, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное.

Спектрофотометрия относится к группе методов молекулярного абсорбционного анализа. Молекулярный абсорбционный анализ основан на поглощении электромагнитного излучения молекулами или сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Каждое вещество поглощает определенные (характерные только для него) длины волн, т. е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению.

При прохождении монохроматического пучка электромагнитного излучения через слой прозрачного вещества (газ, раствор или твердое тело), помещенного в кювету, часть этого излучения поглощается веществом, а часть проходит через раствор. Экспериментально установлено, что доля поглощенного света прямо пропорциональна толщине слоя и концентрации поглощающего вещества. Эта зависимость описывается математическим выражением

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C},$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности потоков света, направленного на поглощающий раствор и прошедший через него;  $C$  – молярная концент-

рация раствора вещества, моль/дм<sup>3</sup>;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения.

Эту зависимость называют основным законом светопоглощения (закон Бугера – Ламберта – Бера).

Логарифмирование приведенного выше уравнения и изменение знаков на обратные приводит к выражению:

$$\lg(I_0/I) = A = \varepsilon l C.$$

Величина  $\lg(I_0/I)$  является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, и ее называют оптической плотностью, или светопоглощением ( $A$ ).

Таким образом, оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации раствора вещества и толщине поглощающего слоя. Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность раствора тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.

Графически зависимость оптической плотности от концентрации светопоглощающего вещества, если выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера, выражается прямой, выходящей из начала координат. Данную зависимость называют градуировочным графиком и используют для определения концентрации. Эта зависимость соблюдается при выполнении определенных условий (работа с разбавленными растворами, монохроматичность светового потока и т. д.).

Важным дополнением к основному закону светопоглощения является закон аддитивности оптических плотностей. В соответствии с этим законом оптическая плотность смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения, равна сумме оптических плотностей, отвечающих поглощению каждого вещества в отдельности:

$$A_{\text{см}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

или

$$A_{\text{см}} = l \cdot (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n).$$

Часто используют также величину, равную отношению интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего

через исследуемый раствор, к интенсивности первоначального потока излучения и называемую пропусканием ( $T$ ) раствора:

$$T = \frac{I}{I_0}.$$

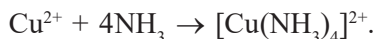
Между оптической плотностью раствора и пропусканием существует отношение

$$A = -\lg T,$$

а если  $T$  выражают в процентах, то

$$A = -\lg(T/100) = 2 - \lg T.$$

В спектрофотометрии используют избирательное поглощение молекулами вещества, полученного в результате предварительно проведенной химической реакции с определяемым компонентом (иногда без предварительного проведения реакции, например, при определении веществ по собственному поглощению:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и т. д.). Так, например, не смотря на то, что раствор соли меди (II) имеет собственную окраску, она недостаточно интенсивна для спектрофотометрического определения. Для перевода вещества в более интенсивно поглощающее соединение проводят фотометрическую реакцию – на раствор действуют избытком аммиака, в результате чего получается комплексный ион  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  интенсивно-синего цвета:



Простейшими приборами для фотометрического анализа являются фотоэлектроколориметры, которые позволяют измерять величину светопоглощения (оптической плотности) или величину светопропускания растворов. Оптическая схема колориметра КФК-2 приведена на рис. 14.

Возможности современных измерительных приборов таковы, что позволяют измерять величину оптической плотности от 0.02 до 3.0. Однако для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах  $0.05 < A < 1.0$ .

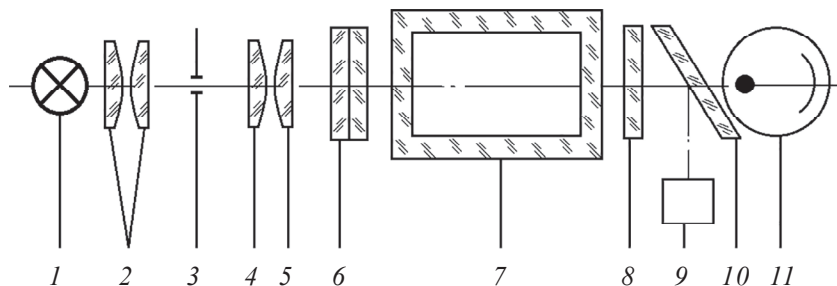


Рис. 14. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2:

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4, 5 – линзы объектива; 6 – свето-фильтр; 7 – кювета; 8 – защитное стекло; 9 – фотодиод (590–980 нм); 10 – пластинка, делящая световой поток на два; 11 – фотоэлемент (315–540 нм)

## Потенциометрический метод анализа

Потенциометрический метод – это один из электрохимических методов анализа, позволяющий определять активности (концентрации) ионов на основании измерения ЭДС гальванической ячейки. Гальваническая ячейка для потенциометрических определений состоит из электрода сравнения и индикаторного электрода, погруженных в исследуемый раствор.

Электродом сравнения называется электрод, потенциал которого практически постоянен, легко воспроизводим и не зависит от состава раствора.

Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод, потенциал которого условно принят за нуль. Однако этот электрод сравнения для практической работы неудобен из-за необходимости получения очень чистого водорода и ряда других причин. Поэтому на практике в качестве электрода сравнения обычно используют хлоридсеребряный электрод.

Хлоридсеребряный электрод (рис. 15) состоит из серебряной проволоки, электролитически покрытой слоем малорастворимой соли хлорида серебра и опущенной в насыщенный раствор хлорида калия. В кончике хлоридсеребряного электрода находится асбес-

товое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором, т. е. выполняющее роль солевого мостика. В хлоридсеребряном электроде на межфазной границе протекает следующая полуреакция:

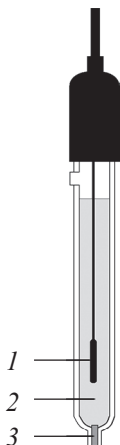
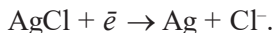


Рис. 15. Хлоридсеребряный электрод:

1 – серебряная проволока, электролитически покрытая AgCl; 2 – насыщенный раствор KCl; 3 – жидкостное соединение (асбестовое волокно)

Потенциал хлоридсеребряного электрода постоянен, легко воспроизводим и практически не зависит от протекания побочных реакций.

Индикаторным электродом называется электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемого иона в растворе. К индикаторным электродам относятся ионоселективные электроды. Первым ионоселективным электродом является широко применяемый на практике стеклянный электрод, чувствительный к ионам  $\text{H}^+$  и позволяющий определить pH раствора. Известны также стеклянные электроды для определения ионов натрия, лития, калия, серебра и др.

Вторым после стеклянного электрода с pH-функцией по числу и разнообразию аналитических применений в экологии, контроле качества питьевой воды, продуктов питания и т. д. является лантанфторидный электрод (рис. 16). Этот электрод относится к электродам с кристаллической мембраной и отличается высокой селек-

тивностью к фторид-ионам. В состав фторид-селективного электрода входит мембрана из монокристалла фторида лантана  $\text{LaF}_3$ , допированного фторидом европия (II) (~2 %) для повышения ионной проводимости фторида лантана и снижения сопротивления мембраны.

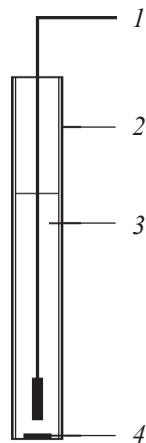


Рис. 16. Лантанфторидный электрод:

1 – токоотвод; 2 – пластиковый корпус; 3 – внутренний стандартный раствор  $\text{NaCl} + \text{NaF}$ ; 4 – пластина из  $\text{LaF}_3$

Фторид-селективный электрод имеет нернстовскую электродную функцию в интервале рF от 1 до 6, рабочий интервал рН 4.5–8.0. При  $\text{pH} < 4$  образуются ионы  $\text{HF}_2^-$  и  $\text{HF}$  (либо димер  $\text{H}_2\text{F}_2$ ), к которым лантанфторидный электрод нечувствителен. В щелочной области на поверхности электрода могут образовываться основные фториды лантана и даже его гидроксид, что будет искажать показания электрода. Электрод обладает уникальной селективностью: определению практически не мешают значительные количества  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и других ионов.

Определение фторид-ионов весьма важно при анализе питьевой воды, биологических жидкостей, фармацевтических препаратов и других объектов.

Потенциометрическое определение фторид-ионов основано на измерении ЭДС элемента, составленного из фторид-селективного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. При по-

гружении электродов в раствор, содержащий фторид-ионы, возникает разность потенциалов, величина которой пропорциональна  $pF = -\lg[F^-]$ . Концентрацию фторид-ионов в растворе определяют методом градуировочного графика.

В потенциометрическом анализе различают метод прямой потенциометрии (ионметрии) и метод потенциометрического титрования.

Прямая потенциометрия основана на непосредственном применении уравнения Нернста для определения активности или концентрации ионов в анализируемом растворе по экспериментально измеренной разности потенциалов, возникающей между электродами. Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1–2 мин. От других физико-химических методов ионметрия отличается прежде всего простотой методик и дешевизной измерительных приборов.

Потенциометрическое титрование относится к косвенным методам анализа и основано на установлении к. т. т. по резкому изменению потенциала индикаторного электрода при титровании.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 14. Спектрофотометрическое определение содержания меди (II) в растворе

*Аппаратура:*

– колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2.

*Посуда и реактивы:*

- мерные колбы вместимостью 50.0 см<sup>3</sup>;
- градуированная пипетка вместимостью 5.0 см<sup>3</sup>;
- мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- сульфат меди (II), рабочий раствор с содержанием меди 1.5 мг/см<sup>3</sup>;
- аммиак, 1 : 1 раствор.



### *Методика определения:*

1. Приготовление стандартных растворов сульфата меди (II) для построения градуировочного графика.

В пять мерных колб вместимостью 50.0 см<sup>3</sup> помещают 1.0; 2.0; 3.0; 4.0 и 5.0 см<sup>3</sup> рабочего раствора сульфата меди (II), добавляют 15 см<sup>3</sup> раствора аммиака, доводят содержимое мерных колб до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50.0 см<sup>3</sup> помещают 15 см<sup>3</sup> раствора аммиака, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

### **Все работы с аммиаком проводят в вытяжном шкафу!**

Оптическую плотность растворов измеряют не ранее чем через 10 мин.

2. Выбор светофильтра (длины волны).

Для выбора светофильтра используют раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску. Измеряют его оптическую плотность относительно раствора сравнения в диапазоне длин волн 400–750 нм и строят спектр поглощения в координатах «оптическая плотность – длина волны, нм». По построенному графику выбирают светофильтр, при котором наблюдается максимальное значение оптической плотности раствора. Этот светофильтр используют для дальнейшей работы.

3. Измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика.

Для приготовленных в соответствии с п. 1 стандартных растворов измеряют оптическую плотность с выбранным светофильтром относительно раствора сравнения, начиная с раствора с наименьшим содержанием меди (II). Измерения проводят при длине волны, выбранной в соответствии с п. 2, в стеклянных кюветах с толщиной светопоглощающего слоя 2.0 см. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – содержание меди, моль/дм<sup>3</sup>» (рис. 17).

4. Определение содержания меди в контрольной задаче.

В мерной колбе вместимостью 50.0 см<sup>3</sup> получают раствор задачи, к которому добавляют те же реактивы, что и при приготовлении

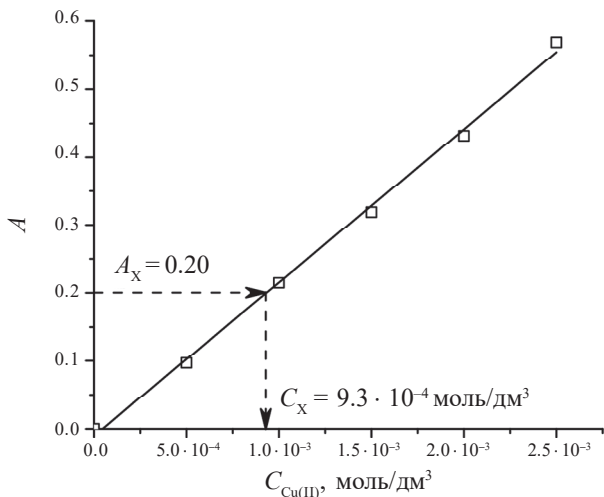


Рис. 17. Градуировочный график  
для спектрофотометрического определения меди (II)

стандартных растворов для построения градуировочного графика (п. 1), и фотометрируют при тех же условиях.

По градуировочному графику находят концентрацию меди (II) в растворе (см. рис. 17).

## 15. Потенциометрическое определение содержания фторид-ионов в растворе

### *Аппаратура:*

– иономер универсальный И-160МИ (индикаторный электрод – фторид-селективный, электрод сравнения – хлоридсеребряный).

### *Посуда и реактивы:*

- мерные колбы вместимостью 50.0 см<sup>3</sup>;
- пипетка Мора вместимостью 5.0 см<sup>3</sup>;
- мерный цилиндр вместимостью 25 см<sup>3</sup>;
- мерные стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup>;
- фторид натрия, 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствор;
- ацетатный буферный раствор, рН 4.

### Методика определения:

1. Приготовление стандартных растворов фторида натрия для построения градуировочного графика.

Из 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствора фторида натрия путем последовательных разбавлений в мерных колбах вместимостью 50.0 см<sup>3</sup> готовят серию стандартных растворов с концентрацией фторид-ионов  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Каждый последующий раствор готовят разбавлением предыдущего согласно табл. 6.

Т а б л и ц а 6

#### Приготовление стандартных растворов фторида натрия

№ п/п	$C_{F^-}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Приготовление
1	$1 \cdot 10^{-1}$	Используют 0.1000 моль/дм <sup>3</sup> раствор фторида натрия
2	$1 \cdot 10^{-2}$	В мерную колбу вместимостью 50.0 см <sup>3</sup> помещают 5.0 см <sup>3</sup> раствора (1), 10 см <sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают
3	$1 \cdot 10^{-3}$	Готовят согласно п. 2 данной таблицы, используя приготовленный $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup> раствор фторида натрия
4	$1 \cdot 10^{-4}$	Готовят согласно п. 2 данной таблицы, используя приготовленный $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup> раствор фторида натрия
5	$1 \cdot 10^{-5}$	Готовят согласно п. 2 данной таблицы, используя приготовленный $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм <sup>3</sup> раствор фторида натрия

2. Измерение ЭДС стандартных растворов и построение градуировочного графика.

Приготовленные стандартные растворы с концентрацией фторид-ионов  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> помещают в химические стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Измерение ЭДС элемента,

состоящего из ионоселективного электрода и электрода сравнения, начинают с наиболее разбавленного раствора. В стандартный раствор погружают электроды и измеряют ЭДС с помощью ионмера после установления равновесного значения потенциала фторид-селективного электрода. Перед каждым измерением электроды тщательно промывают дистиллированной водой, а затем просушивают фильтровальной бумагой. Результаты измерений ЭДС записывают в таблицу (табл. 7).

Т а б л и ц а 7

**Результаты измерения потенциала в зависимости от  $pF$   
для построения градуировочного графика**

$C_{F^{-}}$ , моль/дм <sup>3</sup>	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$pF$	1	2	3	4	5
$\Delta E$ , мВ					

По полученным данным строят график зависимости в координатах  $\Delta E - pF$  (рис. 18).

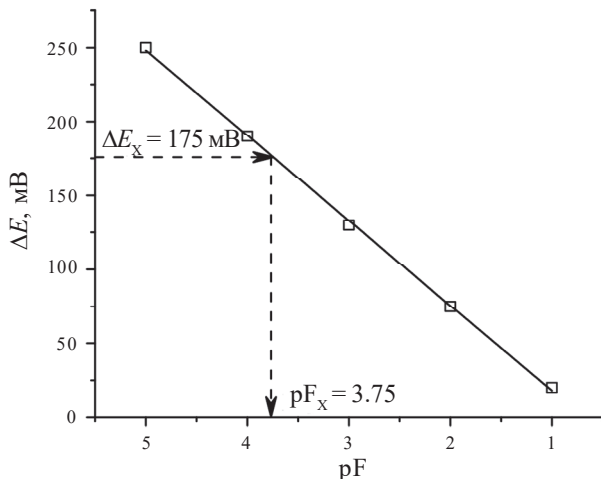


Рис. 18. Градуировочный график потенциометрического определения фторид-ионов

3. Определение содержания фторид-ионов в контрольной задаче.

В мерной колбе вместимостью 50.0 см<sup>3</sup> получают раствор задачи, добавляют 10 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Исследуемый раствор помещают в химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, погружают электроды в раствор и измеряют ЭДС ( $\Delta E_x$ ). По градуировочному графику находят значение  $pF_x$  (см. рис. 18), используя которое рассчитывают  $C_{F^-}$  в исследуемом растворе по формуле

$$C_{F^-} = 10^{-pF_x}.$$

# **ПРОГРАММЫ КОЛЛОКВИУМОВ И ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ**

## **Коллоквиум 1**

### **Химическое равновесие в гомогенных системах.**

#### **Кисотно-основное равновесие**

##### **1. Химическое равновесие в гомогенных системах.**

Химическое равновесие. Учет химических и электростатических взаимодействий в реальных системах. Активность и коэффициент активности. Ионная сила раствора. Типы констант равновесий. Факторы, влияющие на равновесие.

##### **2. Кисотно-основное равновесие в водных растворах.**

Современные представления о кислотах и основаниях. Протолитическая теория Бренстеда – Лоури, основные положения. Протолитическое равновесие воды, константа автопротолиза. Кислотность и величина pH водных растворов (шкала pH). Равновесие сопряженной кислотно-основной пары в воде. Константа ионизации. Вычисление концентраций ионов водорода и pH водных растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, смесей кислот и оснований. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисление pH буферных растворов. Равновесия в растворах многопротонных кислот.

#### **Типовые задачи для подготовки к коллоквиуму 1**

1. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворах со следующими значениями pH: 2.0; 9.2 и pOH 3.28; 12.5.

2. Рассчитайте значение pH растворов, содержащих:

1) 0.01 моль/дм<sup>3</sup> хлороводородной кислоты и 0.05 моль/дм<sup>3</sup> хлорида натрия;

2) 0.01 моль/дм<sup>3</sup> хлороводородной кислоты и 0.05 моль/дм<sup>3</sup> хлорида магния.

3. Рассчитайте значение pH раствора хлороводородной кислоты, если ее молярные концентрации составляют: 0.5; 0.0001 и  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

4. Рассчитайте значение pH раствора, содержащего 1480 мг пропионовой кислоты в 1 дм<sup>3</sup>.

5. Для каждого из перечисленных ниже водных растворов веществ: установите тип протолита; запишите протолитическое равновесие; рассчитайте значение pH; сделайте вывод о кислотности раствора:

1) гидроарсената натрия ( $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>);

2) дигидроарсената калия ( $5 \cdot 10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup>);

3) арсената натрия (0.01 моль/дм<sup>3</sup>);

4) бутирата натрия ( $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>);

5) диизопропиламина ( $6 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>);

6) нитрата цезия (0.1 моль/дм<sup>3</sup>);

7) нитрата диэтиламмония ( $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>);

8) молочной кислоты ( $5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>).

6. Вычислите значение pH раствора смесей, содержащих:

1) 0.12 моль/дм<sup>3</sup> хлорида аммония и 0.24 моль/дм<sup>3</sup> аммиака;

2) 0.5 моль/дм<sup>3</sup> уксусной кислоты и 0.25 моль/дм<sup>3</sup> ацетата натрия.

7. Вычислите значение pH буферного раствора, если к 25 см<sup>3</sup> 0.2 моль/дм<sup>3</sup> раствора дигидрофосфата натрия прибавлено 15 см<sup>3</sup> 0.2 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидрофосфата натрия.

8. Как изменится значение pH буферного раствора, состоящего из 0.4 моль/дм<sup>3</sup> муравьиной кислоты и 0.7 моль/дм<sup>3</sup> формиата натрия, при разбавлении в 10 раз? Ответ подтвердите расчетами.

9. Рассчитайте массу хлорида аммония, которую нужно добавить в 100 см<sup>3</sup> 1 % водного раствора аммиака, чтобы получить раствор со значением pH 10.22.

10. Вычислите объем 0.1 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты, который необходимо добавить к 50 см<sup>3</sup> 0.2 моль/дм<sup>3</sup> раствора аммиака, чтобы получить раствор со значением pH 9.

11. Вычислите концентрацию ионов водорода, значение pH и равновесные концентрации всех частиц в 0.1 моль/дм<sup>3</sup> растворе сероводородной кислоты.

## Коллоквиум 2

### Титриметрические методы анализа. Кисотно-основное титрование

#### 1. Титриметрические методы анализа.

Сущность и классификация методов титриметрического анализа. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Приготовление растворов и способы их стандартизации. Первичные стандартные вещества, требования к ним. Вторичные стандартные растворы. Прямое, обратное и косвенное титрование. Способы выражения концентрации растворов. Фактор эквивалентности. Молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), титр по исходному веществу, титр по определяемому веществу. Вычисление результатов титриметрических определений. Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

#### 2. Кислотно-основное титрование.

Построение кривых кислотно-основного титрования. Факторы, влияющие на вид кривых титрования. Индикаторный способ установления к. т. т. Кислотно-основные индикаторы. Выбор индикатора в кислотно-основном титровании. Индикаторные погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований.

### Типовые задачи для подготовки к коллоквиуму 2

1. Навеску 2.5000 г карбоната натрия растворили в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500.0 см<sup>3</sup>. Вычислите:

- нормальную концентрацию приготовленного раствора;
- его молярную концентрацию;
- титр.

2. Рассчитайте объем воды, который необходимо добавить к 300 см<sup>3</sup> 5 н раствора гидроксида натрия для получения 2 н раствора.

3. Рассчитайте массу гидроксида натрия, содержащего 5 % индифферентных примесей, которую необходимо взять для приготовления 2 дм<sup>3</sup> раствора с титром 0.00640 г/см<sup>3</sup>. Вычислите нормальную и молярную концентрации полученного раствора.



4. Опишите процедуру приготовления 1 дм<sup>3</sup> 0.20 моль/дм<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, имея в распоряжении 35 % раствор азотной кислоты.

5. Рассчитайте титр и молярную концентрацию раствора, полученного разбавлением 50.0 см<sup>3</sup> 0.5050 моль/дм<sup>3</sup> раствора муравьиной кислоты дистиллированной водой до объема 250.0 см<sup>3</sup>.

6. Рассчитайте молярную концентрацию и титр раствора, полученного смешением 5 см<sup>3</sup> 24 % раствора серной кислоты и 250 см<sup>3</sup> 0.1050 моль/дм<sup>3</sup> раствора того же вещества.

7. Рассчитайте навеску соды, которую следует взять для стандартизации ~0.15 н раствора хлороводородной кислоты по метиловому оранжевому так, чтобы было израсходовано 25–30 см<sup>3</sup> кислоты.

8. При определении нормальной концентрации раствора хлороводородной кислоты по соде методом пипетирования навеска соды массой 1.3800 г была растворена в воде в мерной колбе вместимостью 250.0 см<sup>3</sup>. Определите нормальную концентрацию полученного раствора соды и раствора хлороводородной кислоты, если на титрование 25.0 см<sup>3</sup> приготовленного раствора соды в присутствии метилового оранжевого израсходовано 27.4 см<sup>3</sup> раствора титранта.

9. Определите нормальную концентрацию и титр раствора гидроксида калия, если на титрование 0.1495 г янтарной кислоты израсходовано 25.2 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия.

10. Рассчитайте молярную концентрацию раствора гидроксида натрия, если на титрование 1.0250 г дигидрата щавелевой кислоты (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) израсходовано 24.1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия.

11. Вычислите массу уксусной кислоты в растворе, на титрование которого израсходовано 15.5 см<sup>3</sup> 0.1095 н раствора гидроксида натрия.

12. Определите содержание серной кислоты в г/дм<sup>3</sup>, если на титрование 50.0 см<sup>3</sup> раствора было израсходовано 37.5 см<sup>3</sup> 0.1000 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия.

13. Вычислите массу серной кислоты, содержащейся в 200.0 см<sup>3</sup> раствора, если на титрование 15.0 см<sup>3</sup> этого раствора израсходовано 10.3 см<sup>3</sup> 0.0960 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия.

14. Вычислите массовую долю соды в образце, если на титрование 0.6200 г препарата с метиловым оранжевым израсходовано

23.1 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты с титром по гидроксиду натрия, равным 0.004440 г/см<sup>3</sup>.

15. На титрование 0.4478 г навески, состоящей из смеси карбоната натрия и хлорида натрия, потребовалось 18.8 см<sup>3</sup> 0.0991 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты. Вычислите массовые доли солей в смеси.

16. Образец массой 2.0200 г, содержащий карбонат калия, обработали 49.30 см<sup>3</sup> 0.5852 н раствора хлороводородной кислоты, на обратное титрование которой было затрачено 2.17 см<sup>3</sup> 0.3172 н раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю карбоната калия в образце.

17. Через 25.0 см<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты с титром 0.006970 г/см<sup>3</sup> пропущен газ, содержащий аммиак, на титрование избытка кислоты израсходовано 7.3 см<sup>3</sup> 0.1021 моль/дм<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. Рассчитайте массу поглощенного аммиака.

18. Определите тип и знак погрешности при титровании 50.0 см<sup>3</sup> 0.025 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлороводородной кислоты 0.05 моль/дм<sup>3</sup> раствором гидроксида калия с *n*-нитрофенолом и фенолфталеином.

19. Определите тип и знак погрешности при титровании 50.0 см<sup>3</sup> 0.05 моль/л раствора аммиака 0.025 моль/см<sup>3</sup> раствором хлороводородной кислоты с метиловым красным и *n*-нитрофенолом. С каким из индикаторов погрешность титрования будет принимать наименьшее значение?

### Коллоквиум 3

#### **Равновесия реакций комплексообразования и окисления – восстановления. Комплексометрическое и окислительно-восстановительное титрование**

##### **1. Равновесие реакций комплексообразования.**

Общая характеристика комплексных соединений. Понятия «центральный ион» и «лиганд». Координационное число центрального иона. Дентатность лиганда. Классификация комплексных соединений по дентатности лиганда. Хелатные соединения (хелаты).

Равновесие в растворах комплексных соединений с монодентатными лигандами. Ступенчатые и общие константы образования (устойчивости) комплексных частиц. Константы нестойкости. Расчет равновесного состава раствора комплексного соединения. Аналитическое применение реакций комплексообразования.

## 2. Комплексометрическое титрование.

Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Комплексоны. Комплексонометрическое титрование. ЭДТА (комплексон III) и его свойства. Особенности комплексообразования ионов металлов с комплексом III. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА. Индикаторы в комплексонометрическом титровании. Прямое, обратное, вытеснительное и косвенное титрование. Примеры важнейших определений.

## 3. Равновесие реакций окисления – восстановления.

Окислительно-восстановительные реакции. Окислительно-восстановительная пара. Стандартный и равновесный окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста. Влияние кислотности раствора, образования малорастворимых и комплексных соединений на окислительно-восстановительный потенциал. Гальванический элемент. Расчет ЭДС гальванического элемента. Константа равновесия и направление окислительно-восстановительных реакций.

## 4. Окислительно-восстановительное титрование.

Кривые окислительно-восстановительного титрования. Индикаторы в окислительно-восстановительном титровании. Способы предварительного окисления и восстановления определяемого вещества. Перманганатометрия, дихроматометрия, йодометрия – общая характеристика методов.

# Типовые задачи для подготовки к коллоквиуму 3

*Равновесие реакций комплексообразования.*

*Комплексонометрическое титрование*

1. Общие константы образования комплексных частиц  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  равны соответственно

$9.77 \cdot 10^3$ ,  $2.13 \cdot 10^7$ ,  $1.15 \cdot 10^{10}$ ,  $1.07 \cdot 10^{12}$ . Рассчитайте величины ступенчатых констант образования этих частиц. Запишите химические процессы общего и ступенчатого комплексообразования.

2. Рассчитайте общую и ступенчатую константы образования частицы  $\text{FeF}_2^+$ , а также ее равновесную концентрацию в  $0.100$  моль/дм<sup>3</sup> растворе хлорида железа (III) в присутствии  $1$  моль/дм<sup>3</sup> фторида аммония. Запишите химические процессы общего и ступенчатого комплексообразования.

3. Рассчитайте равновесные концентрации частиц  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  в  $0.01$  моль/дм<sup>3</sup> растворе нитрата серебра, если равновесная концентрация аммиака в этом растворе составляет  $2$  моль/дм<sup>3</sup>.

4. Рассчитайте молярную концентрацию раствора комплексона III, если на титрование раствора соли цинка, приготовленного растворением  $0.0354$  г металлического цинка в хлороводородной кислоте, расходуется  $11.5$  см<sup>3</sup> раствора комплексона III. Запишите уравнения химических реакций.

5. Вычислите общую жесткость речной воды, если на титрование  $100$  см<sup>3</sup> ее израсходовано  $8.3$  см<sup>3</sup>  $0.0783$  моль/дм<sup>3</sup> раствора комплексона III. Запишите уравнения химических реакций.

6. Вычислите массу меди, содержащуюся в растворе, если на титрование этого раствора затрачено  $15.2$  см<sup>3</sup>  $0.0300$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ЭДТА в присутствии индикатора мурексида. Запишите уравнения химических реакций.

7. К  $20.0$  см<sup>3</sup> раствора, содержащего алюминий, добавили  $50.0$  см<sup>3</sup>  $0.0102$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ЭДТА при значении pH 5 и раствор прокипятили для образования комплекса  $\text{AlY}^-$ . Избыток ЭДТА оттитровали  $16.75$  см<sup>3</sup>  $0.0201$  моль/дм<sup>3</sup> раствора сульфата меди (II). Вычислите массовую концентрацию ионов алюминия в растворе, г/дм<sup>3</sup>. Запишите уравнения химических реакций.

8. На титрование  $20.0$  см<sup>3</sup> раствора нитрата ртути (II) после добавления избытка комплексоната магния  $\text{Na}_2\text{MgY}$  и протекания реакции замещения затрачено  $19.85$  см<sup>3</sup>  $0.0528$  моль/дм<sup>3</sup> раствора ЭДТА. Вычислите массовую концентрацию соли в растворе, г/дм<sup>3</sup>. Запишите уравнения химических реакций.

*Равновесие реакций окисления – восстановления.*

*Окислительно-восстановительное титрование*

1. Рассчитайте:

а) потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0.01 моль/дм<sup>3</sup> раствор сульфата кадмия;

б) потенциал платинового электрода, погруженного в раствор, содержащий 0.0450 моль/дм<sup>3</sup> перманганат-ионов, 0.0419 моль/дм<sup>3</sup> ионов марганца (II) и 0.01 моль/дм<sup>3</sup> серной кислоты.

2. Рассчитайте потенциал ячеек и определите, являются ли они гальваническим элементом или электролитической ячейкой:

а)  $\text{Pt} \mid \text{Cr}^{3+} (0.05 \text{ моль/дм}^3), \text{Cr}^{2+} (0.025 \text{ моль/дм}^3) \parallel$

$\parallel \text{Ni}^{2+} (0.01 \text{ моль/дм}^3) \mid \text{Ni};$

б)  $\text{Pt} \mid \text{VO}^{2+} (0.25 \text{ моль/дм}^3), \text{V}^{3+} (0.1 \text{ моль/дм}^3), \text{H}^+ (0.001 \text{ моль/дм}^3) \parallel$   
 $\parallel \text{Ti}^{3+} (0.1 \text{ моль/дм}^3), \text{Ti}^+ (0.05 \text{ моль/дм}^3) \mid \text{Pt};$

в)  $\text{Pt} \mid \text{MnO}_4^- (0.1 \text{ моль/дм}^3), \text{Mn}^{2+} (0.05 \text{ моль/дм}^3), \text{CH}_3\text{COOH} (1 \text{ моль/дм}^3) \parallel \text{Fe}^{3+} (0.05 \text{ моль/дм}^3), \text{Fe}^{2+} (0.1 \text{ моль/дм}^3) \mid \text{Pt}.$

3. Допишите, расставьте коэффициенты и рассчитайте константы равновесия окислительно-восстановительных реакций:

а)  $\text{Fe}^{2+} + \text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{U}^{4+};$

б)  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O};$

в)  $\text{HAsO}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{I}^- + \text{H}^+.$

4. Вычислите нормальную концентрацию раствора перманганата калия, если на титрование 0.1085 г оксалата натрия в кислой среде израсходовано 38.4 см<sup>3</sup> раствора  $\text{KMnO}_4$ .

5. Навеску железной руды массой 0.2213 г перевели в раствор, восстановили железо до  $\text{Fe}^{2+}$  и оттитровали 16.9 см<sup>3</sup> 0.0224 моль/дм<sup>3</sup> раствора  $\text{KMnO}_4$ . Вычислите массовую долю железа в руде.

6. Рассчитайте массу пероксида водорода, которая содержится в пробе, если при титровании израсходовано 14.5 см<sup>3</sup> раствора перманганата калия с титром по железу 0.08376 г/см<sup>3</sup>.

7. Для определения содержания формальдегида навеску технического препарата массой 0.2679 г растворили в воде, добавили гидроксид натрия и 50.0 см<sup>3</sup> 0.1004 н раствора йода:



После подкисления раствора на титрование избытка йода израсходовано  $15.2 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия с титром  $0.01600 \text{ г/см}^3$ . Вычислите массовую долю формальдегида в препарате.

8. Медь, содержащаяся в  $0.1200 \text{ г}$  сплава, переведена в раствор. При добавлении к этому раствору избытка йодида калия выделился йод, на титрование которого было затрачено  $13.8 \text{ см}^3$  раствора тиосульфата натрия с титром  $0.0140 \text{ г/см}^3$ . Рассчитайте массовую долю меди в сплаве.

## Коллоквиум 4

### Гетерогенное равновесие в системе раствор – осадок. Гравиметрический метод анализа

1. Гетерогенное равновесие в системе раствор – осадок.

Произведение растворимости (ПР). Растворимость осадков. Вычисление растворимости осадка по величине ПР и ПР по величине растворимости для различных типов осадков. Сравнение растворимости малорастворимых соединений. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Влияние посторонних сильных электролитов, одноименного иона, конкурирующих реакций кислотно-основного взаимодействия и комплексообразования, температуры на растворимость осадков. Условия образования и растворения осадков.

2. Гравиметрический метод анализа.

Гравиметрический анализ. Основные этапы гравиметрического анализа. Осаждаемая форма и ее выбор. Выбор осадителя и условий осаждения. Весовая (гравиметрическая) форма и требования к ней. Примеры важнейших гравиметрических определений. Общая характеристика метода гравиметрии.

### Типовые задачи для подготовки к коллоквиуму 4

*Гетерогенное равновесие в системе раствор – осадок*

1. Растворимость карбоната кальция в воде составляет  $0.0062 \text{ г/дм}^3$ . Вычислите произведение растворимости  $\text{CaCO}_3$ .

2. В 500 см<sup>3</sup> насыщенного раствора содержится  $9.3 \cdot 10^{-4}$  г хлорида серебра. Рассчитайте произведение растворимости хлорида серебра.

3. Растворимость какого из осадков выше – сульфата стронция, фторида стронция или фосфата стронция?

4. Рассчитайте, как и во сколько раз изменится растворимость йодата бария по сравнению с насыщенным водным раствором:

а) в 0.01 моль/дм<sup>3</sup> растворе нитрата бария;

б) в 0.1 моль/дм<sup>3</sup> растворе йодата натрия;

в) в 0.01 моль/дм<sup>3</sup> растворе нитрата калия.

5. Вычислите и сравните растворимость селенита кадмия в воде, а также:

а) в 0.01 моль/дм<sup>3</sup> растворе аммиака;

б) в  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> растворе селенита натрия;

в) в  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> растворе азотной кислоты;

г) в 0.1 моль/дм<sup>3</sup> растворе хлорида кадмия;

д) в 0.1 моль/дм<sup>3</sup> растворе сульфата калия.

6. Рассчитайте массу карбоната натрия, которую необходимо добавить к 200 см<sup>3</sup> насыщенного раствора карбоната бария для понижения его растворимости до  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>.

7. Рассчитайте растворимость фосфата кальция при значении рН 4.

8. Вычислите значение рН насыщенного раствора:

а) гидроксида магния;

б) гидроксида цинка;

в) гидроксида меди (II).

9. Вычислите значение рН начала осаждения гидроксида кобальта (II) из 0.02 моль/дм<sup>3</sup> раствора хлорида кобальта (II).

10. Образуется ли осадок сульфата серебра при смешении равных объемов 0.02 моль/дм<sup>3</sup> раствора нитрата серебра и 1 моль/дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты?

11. Насыщенный раствор сульфата кальция смешали с равным объемом раствора, содержащего 0.0248 г оксалата натрия в 1 дм<sup>3</sup>. Произойдет ли образование осадка оксалата кальция?

12. Рассчитайте массу бромида натрия, которую необходимо добавить к  $50.0 \text{ см}^3$   $0.0100 \text{ моль/дм}^3$  раствора нитрата серебра, содержащего  $0.5 \text{ моль/дм}^3$  аммиака, чтобы выпал осадок.

13. Будет ли образовываться осадок гидроксида кобальта (II), если к  $25 \text{ см}^3$   $0.01 \text{ моль/дм}^3$  раствора хлорида кобальта прибавить  $5.35 \text{ г}$  хлорида аммония и  $25 \text{ см}^3$   $0.5 \text{ моль/дм}^3$  водного раствора аммиака?

14. Вычислите массу хлорида аммония, которую необходимо добавить в  $0.02 \text{ моль/дм}^3$  раствор хлорида магния, чтобы предотвратить осаждение гидроксида магния при смешении  $20 \text{ см}^3$  этого раствора с  $15 \text{ см}^3$   $0.5 \text{ моль/дм}^3$  раствора аммиака.

### *Гравиметрический метод анализа*

1. При гравиметрическом определении свинца из  $2.0000 \text{ г}$  сплава получено  $0.6048 \text{ г}$  сульфата свинца (II). Рассчитайте массовую долю свинца в сплаве.

2. Рассчитайте массу карбоната магния, которая необходима для получения  $0.2133 \text{ г}$  прокаленного осадка  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

3. Для анализа взято  $0.4328 \text{ г}$  фосфорного удобрения. Масса прокаленного осадка пирофосфата магния составила  $0.1823 \text{ г}$ . Вычислите массовую долю оксида фосфора (V) в удобрении.

4. При анализе известняка из навески массой  $0.5210 \text{ г}$  после соответствующей обработки получены осадки оксида кальция  $\text{CaO}$  массой  $0.2218 \text{ г}$  и пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  массой  $0.0146 \text{ г}$ . Определите массовые доли карбоната кальция и карбоната магния в образце.

5. Из  $0.5000 \text{ г}$  сплава, содержащего магний, алюминий и цинк, после соответствующей обработки получили  $5.8489 \text{ г}$  оксихинолята магния  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ,  $0.1288 \text{ г}$  фосфата алюминия и  $0.0904 \text{ г}$  тетрароданомеркуриата цинка  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ . Вычислите массовые доли компонентов сплава.



## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

*Алексеев В. Н.* Курс качественного химического полумикроанализа / В. Н. Алексеев. М. : ООО ИД «Альянс», 2012.

Аналитическая химия : практикум для студентов нехимических специальностей / Н. В. Лакиза. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013.

*Васильев В. П.* Аналитическая химия : в 2 кн. / В. П. Васильев. М. : Дрофа, 2007.

*Васильев В. П.* Аналитическая химия : сб. вопросов, упражнений и задач / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова ; под ред. В. П. Васильева. М. : Дрофа, 2003.

*Дорохова Е. Н.* Задачи и вопросы по аналитической химии / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. М. : Мир, 2001.

*Жебентяев А. И.* Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. Минск : Новое знание ; М. : ИНФРА-М, 2011.

*Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. М. : ООО ИД «Альянс», 2017.

*Пилипенко А. Т.* Аналитическая химия : в 2 кн. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. М. : Химия, 1990.

*Харитонов Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика) : в 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. М. : Высш. шк., 2003.

*Цитович И. К.* Курс аналитической химии / И. К. Цитович. М. : Высш. шк., 1994.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
Введение .....	4
КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ .....	6
Лабораторные работы .....	9
1. Качественные реакции важнейших катионов полумикрометодом ...	9
2. Дробный анализ смеси катионов .....	41
3. Качественные реакции важнейших анионов .....	42
4. Анализ смеси сухих солей .....	60
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ .....	67
Титриметрический метод анализа .....	68
Аналитические весы и мерная посуда .....	73
Кислотно-основное титрование .....	80
Комплексонометрическое титрование .....	85
Окислительно-восстановительное титрование .....	87
Лабораторные работы .....	96
5. Приготовление и стандартизация раствора	
хлороводородной кислоты по соде методом пипетирования .....	96
6. Определение карбонатной жесткости воды .....	99
7. Приготовление и стандартизация раствора гидроксида натрия ....	100
8. Определение уксусной кислоты .....	102
9. Стандартизация раствора ЭДТА по цинку	
методом пипетирования .....	102
10. Определение общей жесткости воды .....	104
11. Стандартизация раствора тиосульфата натрия	
по дихромату калия методом пипетирования .....	105
12. Йодометрическое определение меди (II) .....	107
Гравиметрический метод анализа .....	109
13. Гравиметрическое определение воды в кристаллогидрате .....	110
Физико-химические методы анализа .....	112

Спектрофотометрический метод анализа .....	112
Потенциометрический метод анализа .....	115
Лабораторные работы .....	118
14. Спектрофотометрическое определение содержания меди (II) в растворе .....	118
15. Потенциометрическое определение содержания фторид-ионов в растворе .....	120
ПРОГРАММЫ КОЛЛОКВИУМОВ И ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ .....	124
<i>Коллоквиум 1. Химическое равновесие в гомогенных системах.</i>	
Кислотно-основное равновесие .....	124
<i>Коллоквиум 2. Титриметрические методы анализа.</i>	
Кислотно-основное титрование .....	126
<i>Коллоквиум 3. Равновесия реакций комплексообразования         и окисления – восстановления. Комплексометрическое         и окислительно-восстановительное титрование .....</i>	128
<i>Коллоквиум 4. Гетерогенное равновесие в системе раствор – осадок.</i>	
Гравиметрический метод анализа .....	132
Список рекомендуемой литературы .....	135

Учебное издание

Лакиза Наталья Владимировна  
Штин Сергей Анатольевич

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*  
Редактор *В. И. Попова*  
Корректор *В. И. Попова*  
Компьютерная верстка *Г. Б. Головина*

Подписано в печать 04.02.19. Формат 60×84/16.

Бумага офсетная. Цифровая печать.

Уч.-изд. л. 6,0. Усл. печ. л. 8,14. Тираж 50 экз. Заказ 9.

Издательство Уральского университета.

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28

E-mail: [rio.marina.ovechkina@mail.ru](mailto:rio.marina.ovechkina@mail.ru)

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13

Факс +7 (343) 358-93-06

<http://print.urfu.ru>

Для заметок



